

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-056631

(43)Date of publication of application : 27.02.2001

(51)Int.Cl.

G03H 1/02
G08F 2/44
G08F 2/50
G08F290/04
G03F 7/027
G03F 7/032
G03F 7/038

(21)Application number : 11-233383

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &
TECHNOL
ICHIHASHI TAICHI
TANIGAWA HIDEO
DAISO CO LTD

(22)Date of filing : 20.08.1999

(72)Inventor : ICHIHASHI TAICHI
TANIGAWA HIDEO
MATSUO TAKASHI
SAKASHITA NAOHIKO
HASHIMOTO AKIRA

(54) COMPOSITION FOR HOLOGRAM RECORDING MATERIAL, HOLOGRAM RECORDING MEDIUM AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composition to obtain a hologram recording material having excellent diffraction efficiency, heat resistance and long-term stability without decreasing the performance such as good transparency and resolution as the required characteristics of a hologram.

SOLUTION: The composition for a hologram recording material consists of a binder polymer consisting of an aryl prepolymer (A) having at least one aryl group in the molecule and a solvent-soluble thermoplastic resin (B), a (meth)acrylate compound (C) having at least one polymerizable unsaturated group in the molecule, and a photopolymerization initiator (D). The difference between the weighted average of the refractive index of each of the aryl prepolymer (A) and the solvent-soluble thermoplastic resin (B) and the refractive index of the polymer of the (meth)acrylate compound (C) is specified to ≥ 0.005 .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The binder polymer which becomes intramolecular from the thermoplastics (B) of the allyl compound system prepolymer (A) which has at least one allyl group, and solvent fusibility, The acrylate system compound which has at least one polymerization nature partial saturation radical in intramolecular (meta) (C), The hologram record ingredient constituent which consists of a photopolymerization initiator (D) and is characterized by the difference of the weighted average of each refractive index of the thermoplastics (B) of an allyl compound system prepolymer (A) and solvent fusibility and the refractive index of the polymer of an acrylate (meta) system compound (C) being 0.005 or more.

[Claim 2] the weighted average of each refractive index of the thermoplastics (B) of an allyl compound system prepolymer (A) and solvent fusibility, and the polymer of an acrylate (meta) system compound (C) — the record ingredient constituent according to claim 1 characterized by a difference with an independent refractive index being 0.01 or more.

[Claim 3] The record ingredient constituent according to claim 1 or 2 whose ratio of the weight sum of the thermoplastics (B) of an allyl compound system prepolymer (A) and solvent fusibility and the weight of an acrylate (meta) system compound (C) is (A+B):(C) =5.95-95.5.

[Claim 4] The record ingredient constituent according to claim 1 or 2 whose ratio of the weight sum of the thermoplastics (B) of an allyl compound system prepolymer (A) and solvent fusibility and the weight of an acrylate (meta) system compound (C) is (A+B):(C) =30:70-90:10.

[Claim 5] It is a record ingredient constituent given in any 1 term among claims 1-4 whose allyl compound system prepolymers (A) are the homopolymer of an allyl compound system monomer, or the copolymer of this monomer and other copolymeric monomers.

[Claim 6] The record ingredient constituent according to claim 5 whose allyl compound system monomer is a diallyl phthalate system monomer.

[Claim 7] The record ingredient constituent according to claim 5 which is the prepolymer chosen from the group which an allyl compound system prepolymer (A) becomes from a diaryl orthochromatic phthalate prepolymer, a diallyl isophthalate prepolymer, and a diaryl terephthalate prepolymer, or its two or more combination.

[Claim 8] It is a record ingredient constituent given in any 1 term among claims 1-4 which are the organic inorganic compound transparency homogeneous substances obtained when an allyl compound system prepolymer (A) carries out dehydration condensation of the metal alkoxide which has a metal atom, the radical which has a ring, and a hydrolysis nature machine under existence of a diallyl phthalate system monomer and/or a diallyl phthalate system polymer with a sol-gel method.

[Claim 9] An allyl compound system prepolymer (A) is a record ingredient constituent given in any 1 term among claims 1-4 which a thioether radical and/or a halogen atom combine with a principal chain.

[Claim 10] It is a record ingredient constituent given in any 1 term among claims 1-9 whose molecular weight of an allyl compound system prepolymer (A) is 10000-100000.

[Claim 11] It is a record ingredient constituent given in any 1 term among claims 1-10 whose refractive indexes of the thermoplastics (B) of solvent fusibility are 1.300-1.800.

[Claim 12] The record ingredient constituent according to claim 11 whose thermoplastics (B) of solvent fusibility is one sort or two or more combination which are chosen from the group which consists of the homopolymer or copolymer of the monomer which has the condensation-

polymerization object of a diphenol compound and a dicarboxylic acid compound, the resin which has a carbonate radical in intramolecular, the resin which has a $-SO_2-$ radical in intramolecular, a polyvinylidene chloride, and an ethylene nature partial saturation double bond which comes to carry out the polymerization of at least one kind.

[Claim 13] The record ingredient constituent according to claim 11 which is one sort or two or more combination which are chosen from the group which the thermoplastics (B) of solvent fusibility becomes from polyarylate, a polycarbonate, the poly ape phone, polyether sulphone, polystyrene, polymethylmethacrylate, an ethylene-vinylacetate copolymer, and a polyvinylidene chloride.

[Claim 14] The record ingredient constituent according to claim 11 which is one sort or two or more combination which are chosen from the group which the thermoplastics (B) of solvent fusibility becomes from polyarylate, a polycarbonate, and the poly ape phone.

[Claim 15] It is a record ingredient constituent given in any 1 term among claims 1-14 of the thermoplastics (B) of an allyl compound system prepolymer (A) and solvent fusibility which are in the relation between $0 < a \leq 80$ and $100 > b \geq 20$ comparatively (they may be a % of the weight and b % of the weight, respectively).

[Claim 16] It is a record ingredient constituent given in any 1 term among claims 1-14 of the thermoplastics (B) of an allyl compound system prepolymer (A) and solvent fusibility which are in the relation between $2 \leq a \leq 80$ and $98 \geq b \geq 20$ comparatively (they may be a % of the weight and b % of the weight, respectively).

[Claim 17] It is a record ingredient constituent given in any 1 term among claims 1-14 of the thermoplastics (B) of an allyl compound system prepolymer (A) and solvent fusibility which are in the relation between $2 \leq a \leq 50$ and $98 \geq b \geq 50$ comparatively (they may be a % of the weight and b % of the weight, respectively).

[Claim 18] It is a record ingredient constituent given in any 1 term among claims 1-14 of the thermoplastics (B) of an allyl compound system prepolymer (A) and solvent fusibility which are in the relation between $2 \leq a \leq 30$ and $98 \geq b \geq 70$ comparatively (they may be a % of the weight and b % of the weight, respectively).

[Claim 19] (Meta) the polymerization nature partial saturation of an acrylate system compound (C) — the inside of claims 1-18 whose bases are 1-6 and whose molecular weight is 2000 or less — a record ingredient constituent given in any 1 term.

[Claim 20] (Meta) It is a record ingredient constituent given in any 1 term among claims 1-19 whose acrylate system compounds (C) are di(meth)acrylate.

[Claim 21] The hologram record medium with which it comes on a substrate to form the recording layer which consists of a hologram record ingredient constituent given in any 1 term among claims 1-20.

[Claim 22] The manufacture approach of the hologram record medium which it is in charge of manufacturing a hologram record medium according to claim 21, a solvent is made to dissolve or suspend the thermoplastics (B) of an allyl compound system prepolymer (A) and solvent fusibility, an acrylate (meta) system compound (C), and a photopolymerization initiator (D), the obtained solution or suspension is applied on a substrate, and a solvent is vaporized after that, and forms a recording layer.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] In case this invention produces a new hologram record ingredient constituent, especially a hologram record medium, it relates to the hologram record medium obtained further after this and its manufacture approach about a hologram record ingredient constituent with easy film production actuation.

[0002]

[Description of the Prior Art] A hologram records the interference pattern of the coherent light of laser on sensitive material etc., and since it has various functions, an optical element, a solid image display, interference measurement, an image, information processing, etc. continue variably, and they are used.

[0003] As a conventional typical hologram record ingredient constituent, dichromated gelatin sensitive material and the silver salt sensitive material which carried out bleaching processing are known (for example, a "display holography handbook", the 66 - 67th page, ***** (1985), an "optical engineering handbook", the 351 - 353rd page, Asakura Publishing (1986)).

[0004] However, although dichromated gelatin had high diffraction effectiveness and the silver salt sensitive material which carried out bleaching processing had high sensibility, each of these had the fault that the processing at the time of hologram production was complicated, and especially wet-developing processing was required.

[0005] The hologram record ingredient constituent which contains a photopolymerization nature monomer as a sensitive material which conquers this fault is proposed. By photopolymerizing a photopolymerization nature monomer in a part with much quantity of light of an interference pattern, this causes the refractive-index modulation of the part, and records a hologram. For example, the photopolymerization mold record ingredient which contains the cyclohexyl methacrylate, N-vinylcarbazole, and the photopolymerization initiator as a photopolymerization nature monomer as a principal component, Or butyl methacrylate as a photopolymerization nature monomer and ethylene glycol dimethacrylate, The photopolymerization mold record ingredient which used as the principal component 1-phenyl naphthalene and the photoinitiator as inerts which do not participate in a polymerization is mentioned (an applied optic (Appl.Opt.), 15 volumes, 534 pages (1976)). However, since these ingredients were liquefied, a flow of a constituent took place between the facing of two sheets during hologram record, and they had become the hindrance of good record. Moreover, the part with little quantity of light needed to remain as an unreacted monomer after hologram record, and record needed to be stabilized by processing complete exposure anew.

[0006] By the way, the hologram record ingredient constituent which contains the allyl compound monomer which differs in polymerization reactivity and the refractive index of the obtained polymer, and an acrylic monomer in JP,3-36582,A and JP,3-249685,A as a principal component is indicated. After pouring in this constituent between the facing of two sheets, by performing heat-treatment, it suppresses the fluidity of a constituent and it solves many above-mentioned problems.

[0007] However, these hologram record ingredient constituents need heat-treatment for fixing this between the facing of two sheets like ****, and had the difficulty that film production actuation will become complicated therefore.

[0008] The thermoplastics of a solvent meltable mold is made into a binder polymer, and the

hologram record ingredient constituent using reactant monomers, such as an acrylic monomer, is known (JP,4-188141,A etc.). Since the thermoplastics which has the amount of macromolecules in this constituent is used, the above-mentioned trouble can be solved. However, the thermoplastics used is a mere binder and achieves an indirect duty in respect of hologram formation.

[0009] On the other hand, the thermoplastics of a solvent meltable mold is not stopped at a mere binder, but the hologram constituent which gave physical characteristics, such as a refractive index required for hologram formation, in combination with an acrylic monomer is known (JP,4-174887,A etc.). However, the hologram produced from this constituent had left the trouble to the long term stability which has a trouble in thermal resistance — a crack occurs under an elevated-temperature ambient atmosphere — and is represented by lightfastness.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Demonstrating engine performance, such as good transparency which is the demand characteristics of a hologram, diffraction efficiency, and resolution, conventionally like elegance, it cancels the complicatedness of the film production actuation which is the trouble of elegance conventionally which was mentioned above, and the purpose of this invention is to offer the hologram record ingredient which was excellent in the thermal resistance of the hologram ingredient after hologram formation, and the long term stability represented by lightfastness further.

[0011]

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to complete a header and this invention for the following new hologram record ingredient constituent, as a result of repeating research that the above-mentioned technical problem should be solved.

[0012] Namely, the hologram record ingredient constituent by this invention The binder polymer which becomes intramolecular from the thermoplastics (B) of the allyl compound system prepolymer (A) which has at least one allyl group, and solvent fusibility (it is hereafter described as a binder polymer (A+B)), The acrylate system compound which has at least one polymerization nature partial saturation radical in intramolecular (meta) (C), It consists of a photopolymerization initiator (D). The weighted average of each refractive index of the thermoplastics (B) of an allyl compound system prepolymer (A) and solvent fusibility (average of the value which hung each weight % on each refractive index of a prepolymer (A) and resin (B), and was acquired), (Meta) It is characterized by a difference with the refractive index of the polymer of an acrylate system compound (C) being 0.005 or more.

[0013] Hereafter, it explains in detail about each component of the hologram record ingredient constituent by this invention.

[0014] The allyl compound system prepolymer (A) used by this invention is a prepolymer which has at least one allyl group in intramolecular, and the example of representation is a diallyl phthalate system prepolymer. An allyl compound system prepolymer (A) is the homopolymer of an allyl compound system monomer, and also may be the copolymer of this monomer and other copolymeric monomers. As a diallyl phthalate system monomer and other monomers which can be copolymerized, aromatic series vinyl compounds, such as styrene, alpha methyl styrene, and a divinylbenzene, are illustrated. In this copolymer, a diallyl phthalate system configuration unit usually makes a subject. The raw material diallyl phthalate system monomer of a diallyl phthalate system prepolymer is the compound chosen from the group which consists of a diaryl orthochromatic phthalate monomer, a diallyl isophthalate monomer, and a diaryl terephthalate monomer, or its two or more combination. What is necessary is just to perform the well-known polymerization reaction of a publication to JP,35-16035,B, in order to obtain a diallyl phthalate system prepolymer according to homopolymerization of a diallyl phthalate system monomer. Moreover, what is necessary is just to perform an industrial-chemistry magazine, the 70th volume, No. 3, and the well-known polymerization reaction of a page [360-364th] (1967) publication, in order to obtain a diallyl phthalate system prepolymer by making a diallyl phthalate system monomer into a subject by copolymerization of a diallyl phthalate system monomer, and this monomer and other monomers which can be copolymerized. As an allyl compound system prepolymer (A) used by this invention, "iso DAPPU" (trademark) by the diaryl orthochromatic phthalate prepolymer by DAISO Co., Ltd., for example, "die sow DAPPU" (trademark), which is a homopolymer, and the diallyl isophthalate prepolymer Co., Ltd., for example, DAISO, and a diaryl terephthalate prepolymer are desirable. A diaryl terephthalate prepolymer may be the denaturation object by DAISO Co., Ltd., for example, "DAPUREN" (trademark).

[0015] Furthermore, an allyl compound system prepolymer (A) may be an organic inorganic compound transparency homogeneous substance which is the metallic-oxide polymer obtained by carrying out dehydration condensation of a metal atom, the radical which has a ring, and the metal alkoxide which has a hydrolysis nature machine with a sol-gel method, as expressed with the following general formula under existence of a diallyl phthalate system monomer and/or a diallyl phthalate system polymer (refer to WO 99/No. 14274).

[0016] A metal alkoxide is matter expressed with general formula $X_m M(Ar)_n R_2 p$.

[0017] [— the alkoxyl group to which X is expressed with general formula $R_1 O$ (R_1 is a univalent organic radical), the metal atom chosen from the group which M becomes from silicon, titanium, a zirconium, germanium, and aluminum, the radical on which Ar has a ring, and R_2 are [one or more numbers and p of a univalent organic radical, and m and n] zero or more numbers (however, $m+n+p$ valence of the metal atom M) among a formula.]

[0018] The following are mentioned as an example of a metal alkoxide of having a tetravalent metal atom (Si, Ti, Zr, or germanium):

[0019] 3 MPh, 3 (C₂ H₅ O) M (CH₂ Ph), (CH₃ O) 3M (C₂ H₄ OPh), 3 (C₃ H₈ NO) MPh, (C₂ H₃ O) 3 M (C₃ H₄ Ph) and 2 (CH₄ NO) MPh₂, (C₄ H₉ O) Two M (CH₃ MPh) 2 and two (C₃ H₅ O) M (C₄ H₈ Ph) 2, (C₂ H₅ O) Two M (C₂ H₂O₂ Ph) 2, 2 (CH₃ O) M (C₄ H₉ NPh) (C four H₉), (C₄ H₁₀NO) 2 M (C₄ H₆ O₂ Ph) (C three H₅), (C₂ H₅O) 2 M (C₂ H₄ Ph) (C₂ H₅ O), (C₂ H₃ O) 2 M (CH₂ Ph) (CH₄ N), 2(C₄ H₉ O) MPh (CH₃), (C₃ H₈ NO) 2 MPh (C two H₅), 2 (C₂H₅ O) M (CH₂ Ph) (C₃ H₇ O), (CH₄ NO) 2 M (C₂ H₂ Ph) (C five H₉O₂), (C₃ H₅ O) 2 MPh (four H₁₀Ns of C), 2 (CH₃ O) M (CH₂ OPh) (C three H₇), (C₄ H₁₀NO) 2 M (C₅ H₈ O₂ Ph) (C four H₉), (C₂ H₅ O) 2 MPh (C₃ H₈ N), 2(C₃ H₈NO) M (C two H₅) (C₂ H₄ Ph), (C₂ H₃ O) 2 MPh (C two H₃O₂), 2 (CH₄ NO) MPh (C three H₇), (C₄ H₉ O) (C₂ H₅ O) 2 M (CH₃ NPh) (C three H₅O₂), 2 (C₃ H₅ O) M (C₄ H₈ Ph) (C two H₃), 2 (C₄ H₁₀NO) M (C₂ H₂ O₂ Ph) (CH₃).

[0020] As a metal alkoxide, 3 (CH₃ O) MPh, 3 (C₂ H₅ O) MPh, 3 MPh, 3 (C₄ H₉ O) MPh, and 2 (CH₃ O) MPh₂, (C₃ H₇ O) (C₂ H₅ O) 2 MPh₂, 2 (C₃ H₇ O) MPh₂, and 2 (C₄ H₉ O) MPh₂ etc. — phenyl alkoxysilane is desirable, among those phenyltrimethoxysilane is the most desirable.

[0021] The following are mentioned as a desirable example of an aluminum alkoxide.

[0022] (CH₃ O) 2 AIPh, 2 (C₂ H₅ O) AIPh, 2 (C₃ H₇ O) AIPh, 2 (C₄ H₉ O) AIPh, AIPh(CH₃ O) 2, AIPh (C₂ H₅ O)₂, AIPh (C₃ H₇ O)₂, and AIPh₂ (C₄ H₉ O).

[0023] A thioether radical and/or a halogen atom may combine an allyl compound system prepolymer (A) with a principal chain again. Installation of a thioether radical and/or a halogen atom is performed by the approach of adding thiol compounds and/or a halogen in the polymerization system of an allyl compound system monomer, the method of carrying out the addition reaction of thiol compounds and/or the halogen to an allyl compound system prepolymer (A), etc. As thiol compounds used for installation of a thioether radical, aliphatic series system thiols, such as dithiol-*n*-butyl mercaptans, such as a thiophenols, such as thiophenol, 2-chloro thiophenol, 4-chloro thiophenol, 4-tert-butyl thiophenol, and 4-mercapto phenol, and 4'-thio dibenzene thiol, and *n*-lauryl mercaptan, are illustrated. Moreover, a bromine and chlorine are illustrated as a halogen used for installation of a halogen atom.

[0024] The above-mentioned allyl compound system monomer homopolymer or a copolymer, the above-mentioned organic inorganic compound transparency homogeneous substance, and the instantiation object of a thioether radical (halogen) content allyl compound system prepolymer may be used independently, respectively, or may be used in two or more kinds of combination. Moreover, the above-mentioned organic inorganic compound transparency homogeneous substance and/or a thioether radical (halogen) content allyl compound system prepolymer may be used for the above-mentioned allyl compound system monomer homopolymer or a copolymer in combination.

[0025] a diallyl phthalate system prepolymer — softening temperature — 50–110 degrees C and UISU (Wijs) — law — the iodine number by measurement — 50–95, and the 50 % of the weight solution viscosity (30 degrees C) of methyl ethyl ketones — 50 to 300 centipoise, and GPC (gel permeation chromatography) — it is desirable that the polystyrene conversion average molecular weight measured by law is especially 10000–100000, and the prepolymer that are 30000–60000 preferably and that can be postpolymerized.

[0026] As thermoplastics (B) of solvent fusibility used by this invention, the thing of refractive indexes 1.300–1.800 is desirable. Specifically, the homopolymer or copolymer of the monomer which has the condensation-polymerization object of a diphenol compound and a dicarboxylic acid

compound, the resin which has a carbonate radical in intramolecular, the resin which has a $-SO_2-$ radical in intramolecular, a polyvinylidene chloride, and an ethylene nature partial saturation double bond which comes to carry out the polymerization of at least one kind is desirable. These polymers may be used independently, respectively or may be used in two or more kinds of combination.

[0027] Polyarylate is mentioned as an example of the condensation-polymerization object of a diphenol compound and a dicarboxylic acid compound. As an example of the resin which a polycarbonate is mentioned to intramolecular as an example of the resin which has a carbonate radical, and has a $-SO_2-$ radical in intramolecular As an example of the homopolymer of the monomer which the poly ape phone and polyether sulphone are mentioned and has an ethylene nature partial saturation double bond, or a copolymer The polymer of polystyrene, polymethylmethacrylate, an ethylene-vinylacetate copolymer, the poly methyl pentene, and an annular olefin, the copolymer of an annular olefin and ethylene, etc. are mentioned.

[0028] In order to acquire good diffraction efficiency, polyarylate, a polycarbonate, and the poly ape phone are used preferably.

[0029] the thermoplastics (B) of an allyl compound system prepolymer (A) and solvent fusibility — comparatively (they may be a % of the weight and b % of the weight, respectively) — desirable — $0 < a \leq 80$ and $100 > b \geq 20$ — more — desirable — $2 < a \leq 80$ and $98 > b \geq 20$ — further — desirable — $2 < a \leq 50$ and $98 > b \geq 50$ — it is in the relation between $2 < a \leq 30$ and $98 > b \geq 70$ most preferably. namely, the weight ratio of the thermoplastics (B) of an allyl compound system prepolymer (A) and solvent fusibility — desirable — 0:100-80:20 (however, an allyl compound system prepolymer (A) is not 0) — more — desirable — 2:98-80:20 — further — desirable — 2:98-50:50 — it is the range of 2:98-30:70 most preferably. The thermal resistance of a hologram record medium or lightfastness which were acquired as the rate of an allyl compound system prepolymer (A) is 2 or less % of the weight cannot improve enough.

[0030] The acrylate system compounds (C) used by this invention (meta) are oligomer, such as a compound obtained by having at least one polymerization nature partial saturation radical like an acrylic (meta) radical in intramolecular, and esterifying an acrylic acid (meta) with univalent or polyhydric alcohol or its dimer, and a trimer. (Meta) An acrylate system compound (C) may be fluorene (meta) acrylate. Generally (meta), the refractive index of the polymer of an acrylate system compound (C) is smaller than each of a binder polymer (A+B). However, the polymer of fluorene (meta) acrylate has the refractive index of a larger value than the refractive index of a binder polymer (A+B). (Meta) An acrylate system compound (C) has preferably at least one one — polymerization nature partial saturation radical [six] in intramolecular. (Meta) The molecular weight of an acrylate system compound (C) is 1500 or less more preferably 2000 or less. (Meta) An acrylate system compound (C) is chosen according to the magnitude of the refractive-index modulation of the produced hologram, an application, etc.

[0031] Hereafter, an acrylate (meta) system compound (C) is illustrated. As monochrome (meta) acrylate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, N-butyl methacrylate, isobutyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, Isodecyl methacrylate, n-lauryl methacrylate, n-stearyl methacrylate, Methoxy diethylene-glycol methacrylate, methoxy allyl compound polymer methacrylate, A cyclohexyl meta-crate, tetrahydrofurfuryl methacrylate, Benzyl methacrylate, phenoxy ECHIRUTA mecrylate, isobornyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 2-hydroxy butyl methacrylate, dimethylaminoethyl methacrylate, Diethylamino ethyl methacrylate, glycidyl methacrylate, tert - Butyl methacrylate, isostearyl methacrylate, n-butoxyethylmethacrylate, isoamyl acrylate, laurylacrylate, Stearylacrylate, butoxy ethyl acrylate, ethoxyethylene glycol acrylate, Methoxy triethylene glycol acrylate, phenoxy ethyl acrylate, Phenoxy polyethylene-glycol diacrylate, tetrahydrofurfuryl acrylate, Isobornyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 2-hydroxy-3-phenoxypopylacrylate, 2-AKURIRO yloxy ethyl succinic acid, 2-AKURIRO yloxy ethyl phthalic acid, iso octyl acrylate, iso millimeter still acrylate, isostearyl acrylate, etc. are mentioned. As di(meth) acrylate, moreover, ethylene glycol dimethacrylate, Diethylene-glycol dimethacrylate, triethylene glycol dimethacrylate, Tetraethylene glycol dimethacrylate, nona ethylene glycol diacrylate, 1,4-butanediol dimethacrylate, 1, 6-hexanedioldimethacrylate, 1, 9-nonane diol dimethacrylate, glycerol dimethacrylate, 2-hydroxy-3-AKURIRO yloxy propyl methacrylate, neopentyl glycol dimethacrylate, 1,3-butanediol dimethacrylate, 1, 10-Deccan diol dimethacrylate, Ethylene glycol diacrylate, diethylene glycol diacrylate, Triethylene glycol diacrylate, tetraethylene glycol diacrylate, 1,4-butanediol diacrylate, 1,6-hexanediol diacrylate, 1, 9-nonane diol diacrylate, glycerin diacrylate, 2-

hydroxy-3-AKURIRO yloxy propylacrylate, neopentyl glycol diacrylate, 1,3-butanediol diacrylate, 1,10-Deccan diol diacrylate, etc. are mentioned. As Tori (meta) acrylate, trimethylolpropanetrimethacrylate, pentaerythritol trimethacrylate, trimethylolpropane triacrylate, a pentaerythritol thoria chestnut rate, etc. are mentioned. As tetrapod (meta) acrylate, pentaerythritol tetra-methacrylate, pentaerythritol tetraacrylate, ditrimethylolpropane tetra methacrylate, ditrimethylolpropanetetraacrylate, tetramethylolmethane tetraacrylate, etc. are mentioned. Dipentaerythritol hexamethacrylate, dipentaerythritol hexaacrylate, etc. are mentioned as hexa (meta) acrylate.

[0032] Especially the dimer or trimer of a compound obtained by esterifying an acrylic acid (meta) with univalent or polyhydric alcohol as the above-mentioned oligomer is desirable.

[0033] As fluorene (meta) acrylate, 9 and 9-screw (4-(2-(meth)acryloyloxy methoxy) phenyl) fluorene, 9, and 9-screw (4-(2-(meta) acryloyl oxyethoxy) phenyl) fluorene, 9, and 9-screw (4-(2-(meth)acryloyloxy propoxy) phenyl) fluorene, 9, and 9-screw (4-(meta) AKURIRO yloxy phenyl) fluorene etc. is mentioned.

[0034] Each these instantiation compound may be used independently, or may be used in two or more combination.

[0035] (Meta) As an acrylate system compound (C), a di(meth)acrylate system is desirable and especially ethylene glycol dimethacrylate, neopentyl-glycol-diacrylate, nona ethylene glycol dimethacrylate, polyethylene-glycol-dimethacrylate ($n=14$), 9, and 9-screw (4-(2-acryloyl oxyethoxy) phenyl) fluorene is desirable.

[0036] the hologram record ingredient constituent by this invention — setting — the thermoplastics (B) and (meta) the acrylate system compound (C) of an allyl compound system prepolymer (A) and solvent fusibility — the weighted average of each refractive index of the thermoplastics (B) of the allyl compound system prepolymer (A) as a binder polymer, and solvent fusibility, and the polymer of an acrylate (meta) system compound (C) — 0.005 or more, preferably, a difference with an independent refractive index is chosen so that it may become 0.01 or more. Formation of a hologram is substantially impossible in this difference being less than 0.005. This difference is about 1.0 at the maximum.

[0037] Moreover, the hologram record ingredient constituent by this invention will be mostly excellent in a solid-state soon at handling nature. Especially the constituent whose ratio of the weight sum of a binder polymer (A+B) and the weight of an acrylate (meta) system compound (C) is $(A+B):(C) = 5.95-95.5$ is dealt with into a solid-state closely, and is still easier for it. this weight ratio $(A+B):(C)$ — desirable — 10.90-90:10 — more — desirable — 30.70-90:10 — it is 40.60-80.20 still more preferably.

[0038] What absorbs laser light, such as helium-Ne (wavelength of 633nm), Ar (wavelength of 515.488nm), and helium-Cd (wavelength of 442nm), and generates a radical as a photopolymerization initiator (D) in this invention constituent is used suitably. As such a photopolymerization initiator, the combination of carbonyl compound independence, a carbonyl compound, and photosensitization coloring matter etc. is used preferably, for example. Moreover, the combination of an amine compound, the combination of photosensitization coloring matter and a borate compound, and photosensitization coloring matter is also effective as a photopolymerization initiator.

[0039] As the above-mentioned carbonyl compound, benzyl, benzoin ethyl ether, a benzophenone, a diethoxy acetophenone, etc. can be illustrated, for example.

[0040] As photosensitization coloring matter, a MIHIRA ketone, the acridine yellow, merocyanine, a methylene blue, a camphor quinone, eosine, a decarboxylation rose bengal, etc. are used suitably. That photosensitization coloring matter should just be what shows absorption to the light of a visible region in addition to the above For example, a cyanine derivative, a merocyanine derivative, a phthalocyanine derivative, A xanthene derivative, a thioxanthene derivative, an acridine derivative, a porphyrin derivative, A coumarin derivative, a quinolone derivative, a stilbene derivative, an oxazine derivative, thiazin system coloring matter etc. — usable — further — "a coloring matter handbook" (editing besides big river HARASHIN —) Kodansha and 1986 The photosensitization coloring matter indicated by a year, "the chemistry of functional coloring matter" (editing besides big river HARASHIN, CMC, and 1983 year), and a "special function ingredient" (editing besides the Ikemori *****, CMC, and 1986 year) can also be used. These may be used independently or may be used in two or more combination.

[0041] As the above-mentioned amine compound, triethanolamine, tri-isopropanolamine, 2-

dimethylamino benzoic acid, etc. can be illustrated.

[0042] Triphenyl-*n*-butyl borate etc. can be illustrated as the above-mentioned borate compound.

[0043] A benzyl-MIHRA ketone, the benzyl-acridine yellow, etc. are mentioned as an example of the combination of carbonyl compound-photosensitization coloring matter. Moreover, as photosensitization coloring matter combined with an amine compound, a decarboxylation rose bengal is desirable. As photosensitization coloring matter combined with a borate compound, cyanine system coloring matter, such as cyanines, isocyanines, and pseudocyanines, is desirable.

[0044] The addition of the photopolymerization initiator (D) in this invention constituent is usually about 0.3 - 3 % of the weight preferably 0.1 to 15% of the weight to a binder polymer (A+B) and the sum total (A+B+C) 100 weight section with an acrylate (meta) system compound (C), when using a carbonyl compound. Moreover, when combining photosensitization coloring matter with a carbonyl compound, an amine compound, or a borate compound, the sum total of the above-mentioned compound and photosensitization coloring matter is 0.1 - 15 % of the weight usually preferably used about 0.3 to 3% of the weight to the above-mentioned sum total (A+B+C) 100 weight section, respectively.

[0045] The hologram record ingredient constituent by this invention can contain additives, such as a viscosity controlling agent, a compatibility modifier, thermal polymerization inhibitor, and a chain transfer agent, a solvent, etc. if needed.

[0046] As a viscosity controlling agent and a compatibility modifier, a diallyl phthalate system monomer, Styrene, 2, and 2-screw (4-methacryloyloxy phenyl) propane, 3-phenoxy-2-hydroxypropyl acrylate, a divinylbenzene, Polymerization nature monomers, such as biphenyl carboxylic-acid vinyl, and dimethyl phthalate, The phthalic ester represented by diethyl phthalate; A dimethyl horse mackerel peat, The aliphatic series dibasic acid esters represented by a dibutyl horse mackerel peat, dimethyl sebacate, and diethyl succinate; Trimethyl phosphate, The orthophosphoric-acid ester represented by triethyl phosphate, triphenyl phosphate, and tricresyl phosphate; Glyceryl triacetate, The acetic ester represented by 2-ethylhexyl acetate; inactive compounds, such as phosphite represented by triphenyl phosphite and dibutyl hydrogen phosphite, are illustrated. Moreover, the polyethylene glycol or silicone oil whose weight average molecular weight is 10000 or less can also be used.

[0047] Moreover, a non-subtlety particle (the "die sow gel SP series" by DAISO Co., Ltd. etc.), for example, the particle of silica gel, Or an organic particle, for example, JP,10-72510,A, the diallyl phthalate system polymer which may be produced by JP,10-310684,A each official report by the approach of a publication, or "exotic-material series" the latest technique of an ultrafine particle polymer" (CMC — Soichi Muroi editorial supervision and "PB and 200 series" by Kao Corp. which will have a publication in 1991 Kanebo — the "micro pearl series" by the "theque polymer series" Sekisui fine chemical company, "MR series" by Soken Chemical & Engineering, "MP series", etc. can be used as a viscosity modifier. [by the shrine "bell pearl series" Sekisui coal chemical product company] The particle size of these particles usually has [that what is necessary is just smaller than the thickness of a hologram] the desirable range of 0.1-20 micrometers.

[0048] The addition of a viscosity controlling agent and a compatibility modifier is 0.5 - 30 weight section extent preferably to the above-mentioned sum total (A+B+C) 100 weight section.

[0049] There is work which eliminates the generated radical as an example of thermal polymerization inhibitor, for example, hydroquinone is mentioned for an alpha-methyl-styrene dimer etc. as an example of a chain transfer agent again.

[0050] In order that a solvent may raise film production nature etc. outside viscosity control and compatibility accommodation, it is effective, for example, an acetone, a methyl ethyl ketone, a methylene chloride, a tetrahydrofuran, a xylene, toluene, etc. are used well. The amount of the solvent used is 0.5 - 1000 weight section extent to the above-mentioned sum total (A+B+C) 100 weight section.

[0051] In order to prepare a hologram record ingredient constituent, the above-mentioned arbitration addition component, for example, an additive, a solvent, etc. are put into organic solvent-proof nature containers, such as a glass beaker, the thermoplastics (B) of an allyl compound system prepolymer (A) and solvent fusibility, an acrylate (meta) system compound (C) and a photopolymerization initiator (D), and if needed, and the whole is agitated. In this case, in order to promote the dissolution of a solid-state component, this may be heated at about 40-90 degrees C in the range which the denaturation of a constituent does not produce.

[0052] In order to produce a hologram record medium using the hologram record ingredient constituent by this invention, the record medium of the two-layer structure which applies this record ingredient constituent to one side of a substrate, and consists of a substrate, the produced paint film, i.e., the recording layer, is obtained. Moreover, if needed, the shape of a film, the shape of a sheet, and tabular protection material are put on the recording layer on a substrate, and a three-tiered structure object is acquired. It is desirable to use a solvent at the preparation process of a constituent. In this case, a solvent is made to dissolve or suspend the thermoplastics (B) of an allyl compound system prepolymer (A) and solvent fusibility, an acrylate (meta) system compound (C), and a photopolymerization initiator (D), the obtained solution or suspension is applied on a substrate, after that, a solvent is vaporized and a recording layer is formed. When putting protection material on a recording layer, it is good before protection material covering for an air dried, reduced pressure evaporation, etc. to remove a solvent. A substrate consists of a plastic sheet like a transparent ingredient, for example, a glass plate and a polyethylene terephthalate (it outlines Following PET) plate, a polycarbonate plate, and a polymethylmethacrylate plate etc. optically. The thickness of a substrate is 0.5–10mm preferably. Protection material also consists of a transparent ingredient optically [it is the same with a substrate and]. A substrate does not need to be a flat surface and concavo-convex structure may be shown in crookedness, a curve, or a front face. The thickness of protection material is 0.01–10mm preferably. The methods of application are gravure spreading, roll coating spreading, bar coat spreading, etc. coverage — desirable — 1×10^{-4} – 5×10^{-3} g/cm² it is . The thickness of the recording layer after solvent removal is 1–100 micrometers preferably.

[0053] In order to record a hologram on a hologram record medium, the usual record approach is employable. That is, the spectrum of the laser light is carried out to two, the body which turns into a photographic subject in a spectrum is irradiated, and a record medium is installed in the location which can catch the interference fringe made in interference with the body light reflected from the body, and the reference beam which is the laser light of the spectrum of another side. In this condition, if a laser light exposure is performed for several minutes from several seconds, the interference fringe used as a hologram will usually be recorded on a record medium. It expresses with the product of optical reinforcement and irradiation time, and the quantity of light of the laser light to be used is 10 – 10,000 mJ/cm² preferably. It is extent. If there is less quantity of light than this range, record is difficult, and since it is in the inclination for the diffraction efficiency of a hologram to fall when this range is exceeded, neither of the cases is desirable.

[0054] Although after treatment, such as development and fixing, is not indispensable after hologram formation, in order to attain stabilization of the formed image, whole surface light exposure and heat-treatment may be performed, and an extant unreacted monomer may be made to postpolymerize.

[0055] Moreover, a hologram can also be copied to the record medium obtained using the record ingredient constituent by this invention. For example, a beam of light is irradiated to a hologram plate [finishing /record] from the upper part with a high-pressure mercury lamp in the shape of close as a subject copy at superposition and a subject-copy hologram plate to the protection material front face of the record medium of the above-mentioned three-tiered structure. Light interferes between the reference beam which enters without diffracting to the recording layer of a non-recorded record medium, and the diffracted light (namely, body light) of a subject copy, a holograph is copied on the above-mentioned record medium by this, and a hologram faithful to a subject copy is obtained. Thus, if a good hologram is obtained by the copy method, it will become a corroboration with a hologram producible by interference of laser.

[0056] Even after producing a hologram to the record medium obtained using the record ingredient constituent by this invention, an allyl compound system prepolymer (A) remains as it is in a record medium. Then, it is possible to use this functionally. For example, it is a means effective when raising solvent resistance to make an allyl compound system prepolymer (A) construct a bridge, and to make a hologram firmer by heating this, after mixing the peroxide beforehand to the record ingredient constituent by this invention and creating a hologram. Moreover, a substrate can be made to fix the record ingredient constituent by this invention firmly by constituting a substrate from an unsaturated polyester resin and making the partial saturation radical and chemistry target of substrate resin combine the residual allyl group of this prepolymer (A). Thus, by using the function of the residual allyl group of an allyl compound system prepolymer (A), various variations can be given to the material property of a hologram and the hologram which has the physical

properties which can be equivalent to various applications is obtained.

[0057]

[Function] although the thermoplastics (B) of an allyl compound system prepolymer (A) and solvent fusibility and (meta) an acrylate system compound (C) are dissolving the record ingredient constituent of this invention completely before exposure — a laser light exposure — an acrylate (meta) system compound (C) — photopolymerizing — a macromolecule — izing — just — being alike — it becomes a hologram recording layer.

[0058] That is, if an interference pattern is exposed on the two-layer structure which comes to apply the record ingredient constituent by this invention on a substrate, or the three-tiered structure object which comes to cover protection material on this recording layer, the acrylate system compound (C) which is rich in photopolymerization reactivity in a part with much quantity of light first (meta) will start photopolymerization, and the volumetric shrinkage of that part will be caused. it was generated by this — while it dents, and it passes and a non-polymerization object flows in from a part with little quantity of light, by the phase separation of a binder polymer (A+B) and an acrylate (meta) system compound (C), a binder polymer (A+B) is diffused to a part with little quantity of light, spreading diffusion of the acrylate (meta) system compound (C) is carried out to a part with much quantity of light, and the photopolymerization progresses further. On the other hand, in a part with little quantity of light, photopolymerization advances later than a part with much quantity of light for a while. These results, the polymerization object of an acrylate (meta) system compound (C) with a low refractive index piles up a part with much quantity of light, and the polymerization object which contains a binder polymer (A+B) with a high refractive index in a part with little [conversely] quantity of light is accumulated. However, a fluorene (meta) acrylate polymerization object with a high refractive index piles up the part using [of the quantity of light] fluorene (meta) acrylate as an acrylate (meta) system compound (C) in many cases, and the polymerization object which contains a binder polymer (A+B) with a low refractive index in a part with little [conversely] quantity of light is accumulated.

[0059] In this way, the interference pattern based on the difference of a refractive index with many parts in a part with many the presentation distribution according to the quantity of light, i.e., a binder polymer, (A+B) and an acrylate (meta) system compound (C) is formed as a hologram.

[0060]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, some examples of this invention are given and this invention is explained concretely. However, these examples do not limit this invention.

[0061] as an example 11 allyl compound system prepolymer — a diaryl orthochromatic phthalate prepolymer (the DAISO Co., Ltd. make —) as the thermoplastics of "die sow DAPPU and Type A" 3.9g and solvent fusibility — polyarylate (the Unitika, Ltd. make —) as "U-100" 0.1g and an acrylate (meta) system compound — ethylene glycol dimethacrylate (the Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. make —) "NK ester 1G" 22g of methylene chlorides was mixed in ordinary temperature as Michler's-ketone 0.2g and a solvent as benzyl 0.5g and photosensitization coloring matter as 6g and a polymerization initiator, and the record ingredient constituent which consists of these components was prepared.

[0062] 2) This constituent was applied so that thickness might be set to 10 micrometers at one side of a 76x26x1.2mm glass substrate, the solvent was removed from the spreading layer under reduced pressure, and the record medium of the two-layer structure which consists of a substrate and a recording layer was produced.

[0063] In the recording layer of this record medium, there was neither phase separation of a polymer and a monomer nor a deposit, and since it was almost close to a solid-state, even if touched by hand, this recording layer did not adhere to a hand and, of course, did not hang down. For this reason, the above-mentioned recording layer was excellent in handling nature, did not have the gap from a substrate, and was easy to carry. Furthermore, this recording layer held fixed thickness.

[0064] 3) Next, 76x26mm and the protection material made from a PET film with a thickness of 10 micrometers were put on the above-mentioned recording layer, and the sensitive plate for hologram record of a three-tiered structure was produced.

[0065] 4) Another hologram plate which has already recorded 70 lines/mm on the protection material front face of this non-recorded sensitive plate (diffraction efficiency: about 60%) Resolution : A beam of light is irradiated from the distance of about 10cm of the upper part in the shape of close as a subject copy in about 2000 [/mm] for 2 minutes at superposition and a

subject-copy hologram plate with the high-pressure mercury lamp (it has peak wavelength 365nm, 410nm, and near 430nm, respectively) of 100W. The hologram was copied to the above-mentioned non-recorded sensitive plate. When the illuminance was measured using the measurable illuminometer from 330nm to 490nm, the irradiation ranges from the light source are 3.0 mW/cm² at 10cm. They were the following energy. Therefore, even if it continues carrying out record for 10 minutes, energy is 1800 mJ/cm². It became only extent.

[0066] In this way, even when the obtained replica did not have coloring and had no actuation of development or fixing, it was the bright thing of about 31% of diffraction efficiency.

[0067] Moreover, even if this copy hologram removed protection material, it maintained the stable image of three months or more for a long period of time. This record was performed by only the refractive-index modulation instead of irregularity of a recording layer, and it was the transparent hologram which does not have almost absorption in a visible region.

[0068] In this way, it was proved that a hologram was producible by the good hologram having been obtained by the above-mentioned copying method with laser interference.

[0069] Examples 2-221 Except for the point of having changed the class and/or amount of the thermoplastics of an allyl compound system prepolymer and solvent fusibility, an acrylate (meta) system compound, and/or a solvent as shown in Table 1 and 2, the record ingredient constituent was prepared by performing the same actuation as 1 of an example 1.

[0070] 2) -4 By performing the same actuation as 2-4 of an example 1, the sensitive plate for hologram record was produced and the hologram was copied to this.

[0071] Example 231 The amount of the thermoplastics of an allyl compound system prepolymer and solvent fusibility was changed as shown in Table 2, and except for the point which added benzoyl peroxide 0.02g as a peroxide further, the record ingredient constituent was prepared by performing the same actuation as 1 of an example 1.

[0072] 2) -4 By performing the same actuation as 2-4 of an example 1, the sensitive plate for hologram record was produced and the hologram was copied to this. The obtained replica was heated for 30 minutes at 130 degrees C, and the allyl compound system prepolymer was made to construct a bridge.

[0073] Examples 1-81 of a comparison Not using the allyl compound system prepolymer, the record ingredient constituent was prepared by performing the same actuation as 1 of an example 1 except for the point of having changed the class and/or amount of the thermoplastics of solvent fusibility, an acrylate (meta) system compound, and/or a solvent as shown in Table 2.

[0074] 2) -4 By performing the same actuation as 2-4 of an example 1, the sensitive plate for hologram record was produced and the hologram was copied to this.

[0075]

[Table 1]

(g)

	実 施 例															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
アリル系プレポリマー DAP-A ¹⁾	3.9	3.5	3	2	1	0.5	0.1	1	0.75	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
熱可塑性樹脂																
ポリアリレート ²⁾	0.1	0.5	1	2	3	3.5	3.9	7	5.25							
ポリカーボネート ³⁾										3.5						
ポリサルホン ⁴⁾											3.5					
ポリスチレン ⁵⁾												3.5				
ポリメチルメタクリレート ⁶⁾													3.5			
ポリ酢酸ビニル ⁷⁾														3.5		
ポリ酢酸ビニル ⁸⁾															3.5	
ポリ塩化ビニリデン ⁹⁾																3.5
メタアクリレート																
1 G ¹⁰⁾	6	6	6	6	6	6	6	2	4	6	6	6	6	6	6	6
9 G ¹¹⁾																
A-400 ¹²⁾																
HD ¹³⁾																
A-HD ¹⁴⁾																
ADP-6 ¹⁵⁾																
BPEFA ¹⁶⁾																
ベンジル	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ミヒラーケトン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ベンゾイルパーオキシド																
溶 媒																
塩化メチレン	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22
テトラヒドロフラン																22

[0076]

[Table 2]

(g)

	実 施 例							比 較 例							
	17	18	19	20	21	22	23	1	2	3	4	5	6	7	8
アリル系プレポリマー DAP-A ¹⁾	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5								
熱可塑性樹脂															
ポリアリレート ²⁾	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	4							
ポリカーボネート ³⁾									4						
ポリサルホン ⁴⁾										4					
ポリスチレン ⁵⁾											4				
ポリメチルメタクリレート ⁶⁾												4			
ポリ酢酸ビニル ⁷⁾													4		
ポリ酢酸ビニル ⁸⁾														4	
ポリ塩化ビニリデン ⁹⁾															4
メタアクリレート															
1 G ¹⁰⁾							6	6	6	6	6	6	6	6	6
9 G ¹¹⁾	6														
A-400 ¹²⁾		6													
HD ¹³⁾			6												
A-HD ¹⁴⁾				6											
ADP-6 ¹⁵⁾					6										
BPEFA ¹⁶⁾						6									
ベンジル	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ミヒラーケトン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ベンゾイルパーオキシド							0.02								
溶 媒															
塩化メチレン	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22
テトラヒドロフラン															22

[0077] The inside of Table 1 and 2, and 1 The DAISO Co., Ltd. make, "die sow DAPPU", and Type A2 Unitika, Ltd. make, "U polymer" and U-1003 Idemitsu petrochemical company make, "TAFURON", A-22004 The Amoco Corp. make, the poly ape phone, and P-17005 Idemitsu petrochemical company make, "Idemitsu styrol", NF206 The Mitsubishi Rayon Co., Ltd. make, a "AKURI pet", and MD7 The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd. make, "SOAREKKUSU",

CH (VA=60wt%)

8) The Mitsui DEYUPON poly chemical company make, "Eve FREX", P-3307 (VA=33wt%)

9) The Kureha chemistry company make Polyvinylidene chloride 10 New Nakamura chemistry company make, "NK ester 1G" and ethylene glycol dimethacrylate 11 New Nakamura chemistry company make, "NK ester 9G" and nona ethylene glycol dimethacrylate 12 New Nakamura chemistry company make, "NK ester A-400" and nona ethylene glycol diacrylate 13 New Nakamura chemistry company make, "NK ester HD", 1, and 6-hexanedioldimethacrylate 14 New Nakamura chemistry company make, "NK ester A-HD" and 1,6-hexanediol diacrylate 15 New Nakamura chemistry company make, "NK ester ADP-6" and dipentaerythritol hexaacrylate 16 The Osaka Gas Co., Ltd. make, "BPEFA" (9 and 9-screw (4-(2-bitter taste roil ethoxy) phenyl) fluorene), [0078] The protection material of the copy hologram obtained in the performance evaluation test example and the example of a comparison was removed, and the heat resistance test and the radiationproofing test were presented. A test result is shown in Table 3 and 4.

[0079]

[Table 3]

	実 施 例															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
回折効率 (作製直後)	31	35	36	40	42	43	44	42	43	40	42	42	40	39	37	37
耐熱性 ¹⁾	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐光性 ²⁾	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0080]

[Table 4]

	実 施 例							比 較 例							
	17	18	19	20	21	22	23	1	2	3	4	5	6	7	8
回折効率（作製直後）	41	39	40	42	38	39	42	50	47	49	49	47	46	45	45
耐熱性 ¹⁾	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×
耐光性 ²⁾	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	—	—	×

[0081] The inside of Table 3 and 4, and 1 Thermal resistance (inside of air oven 200 degrees C, 24 hr)

O : Change-less x : Generating 2 of a crack Japanese Agricultural Standard of special plywood Fading test (three weeks)

O : Change-less x : Remarkable yellowing — : Disappearance of transparency [0082] The copy hologram of an example showed the good result also in which item so that clearly from Table 3 and 4.

[0083]

[Effect of the Invention] Since it is almost close to a solid-state and the hologram record ingredient constituent by this invention does not need the heat-treatment for solidification of a fluid constituent like elegance before, it can facilitate the film production actuation in production of a hologram record medium, and its workability is good. Moreover, allyl compound system prepolymer (A) Generating of the crack at the time of an elevated temperature is controlled by addition, and long term stability, such as lightfastness, is good. Furthermore, it was checked by the system which added the peroxide that solvent resistance improves.

[0084] Moreover, since it is above almost close to a solid-state, the recording layer obtained from the hologram record ingredient constituent of this invention is excellent in handling nature, such as not adhering to a hand and not polluting a hand, even if it touches by hand. In addition, since a recording layer does not hang down and there is also no gap from a substrate even if it leans this, the record medium possessing this recording layer is easy to carry.

[0085] And the record medium after hologram record has high transparency, since both the thermoplastics (B) of an allyl compound system prepolymer (A) and solvent fusibility and the polymer of an acrylate system compound (C) exist as sufficient high molecular weight object, it is excellent in stability, and it does not have the fault to which both are re-spread and record becomes indistinct. Therefore, neither the development for stabilization of a record image nor actuation of fixing is indispensable, and can produce a hologram on real time.

[0086] Thus, the hologram record ingredient constituent thermal resistance and whose long term stability improved can be offered by using an allyl compound system prepolymer, demonstrating engine performance, such as high diffraction efficiency which is the demand characteristics of a

hologram, good transparency, and resolution, conventionally like elegance according to this invention.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-56631

(P2001-56631A)

(43) 公開日 平成13年2月27日 (2001.2.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
G 0 3 H 1/02		G 0 3 H 1/02	2 H 0 2 5
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	C 2 K 0 0 8
2/50		2/50	4 J 0 1 1
290/04		290/04	4 J 0 2 7
G 0 3 F 7/027	5 0 2	G 0 3 F 7/027	5 0 2
審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-233383

(22) 出願日 平成11年8月20日 (1999.8.20)

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の復代理人 100060874

弁理士 岸本 瑛之助 (外5名)

(71) 出願人 598109017

市橋 太一

大阪府豊能郡豊能町光風台3丁目3番16号

(71) 出願人 598109028

谷川 英夫

大阪府池田市伏見台3丁目8番28号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホログラム記録材料組成物、ホログラム記録媒体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ホログラムの要求特性である良好な透明性、分解能などの性能を従来品と同様に発揮しつつ、回折効率、耐熱性および長期安定性に優れたホログラム記録材料を得るための組成物を提供する。

【解決手段】 分子内にアリル基を少なくとも1つ有するアリル系ブレポリマー (A) および溶媒可溶性の熱可塑性樹脂 (B) からなるバインダーポリマーと、分子内に重合性不飽和基を少なくとも1つ有する (メタ) アクリレート系化合物 (C) と、光重合開始剤 (D) とからなるホログラム記録材料組成物である。アリル系ブレポリマー (A) および溶媒可溶性の熱可塑性樹脂 (B) の各屈折率の加重平均と、(メタ) アクリレート系化合物 (C) の重合体の屈折率との差は0.005以上である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子内にアリル基を少なくとも1つ有するアリル系プレポリマー(A)および溶媒可溶性の熱可塑性樹脂(B)からなるバインダーポリマーと、分子内に重合性不飽和基を少なくとも1つ有する(メタ)アクリレート系化合物(C)と、光重合開始剤(D)とからなり、

アリル系プレポリマー(A)および溶媒可溶性の熱可塑性樹脂(B)の各屈折率の加重平均と、(メタ)アクリレート系化合物(C)の重合体の屈折率との差が0.005以上であることを特徴とするホログラム記録材料組成物。

【請求項2】 アリル系プレポリマー(A)および溶媒可溶性の熱可塑性樹脂(B)の各屈折率の加重平均と、(メタ)アクリレート系化合物(C)の重合体単独の屈折率との差が0.01以上であることを特徴とする請求項1記載の記録材料組成物。

【請求項3】 アリル系プレポリマー(A)および溶媒可溶性の熱可塑性樹脂(B)の重量和と(メタ)アクリレート系化合物(C)の重量との比が、(A+B):(C)=5:95~95:5である請求項1または2記載の記録材料組成物。

【請求項4】 アリル系プレポリマー(A)および溶媒可溶性の熱可塑性樹脂(B)の重量和と(メタ)アクリレート系化合物(C)の重量との比が、(A+B):(C)=30:70~90:10である請求項1または2記載の記録材料組成物。

【請求項5】 アリル系プレポリマー(A)が、アリル系モノマーの単独重合体、もしくは、同モノマーと他の共重合性モノマーとの共重合体である請求項1~4のうちいずれか1項記載の記録材料組成物。

【請求項6】 アリル系モノマーが、ジアリルフタレート系モノマーである請求項5記載の記録材料組成物。

【請求項7】 アリル系プレポリマー(A)が、ジアリルオルソフタレートプレポリマー、ジアリルイソフタレートプレポリマーおよびジアリルテレフタレートプレポリマーからなる群より選ばれるプレポリマーもしくはその2以上の組合せである請求項5記載の記録材料組成物。

【請求項8】 アリル系プレポリマー(A)が、ジアリルフタレート系モノマーおよび/またはジアリルフタレート系ポリマーの存在下で、金属原子、芳香環を有する基、および加水分解性基を有する金属アルコキシドを、ゾルーゲル法により脱水縮合することにより得られる有機無機複合透明均質体である請求項1~4のうちいずれか1項記載の記録材料組成物。

【請求項9】 アリル系プレポリマー(A)が、主鎖にチオエーテル基および/またはハロゲン原子が結合したものである請求項1~4のうちいずれか1項記載の記録材料組成物。

2

【請求項10】 アリル系プレポリマー(A)の分子量が10000~100000である請求項1~9のうちいずれか1項記載の記録材料組成物。

【請求項11】 溶媒可溶性の熱可塑性樹脂(B)の屈折率が1.300~1.800である請求項1~10のうちいずれか1項記載の記録材料組成物。

【請求項12】 溶媒可溶性の熱可塑性樹脂(B)が、ジフェノール化合物とジカルボン酸化合物の縮合重合体、分子内に炭酸エステル基を有する樹脂、分子内に-SO₂-基を有する樹脂、ポリ塩化ビニリデン、およびエチレン性不飽和二重結合を有するモノマーの少なくとも1種類を重合してなる単独重合体または共重合体からなる群より選ばれる1種または2以上の組合せである請求項11記載の記録材料組成物。

【請求項13】 溶媒可溶性の熱可塑性樹脂(B)が、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、エチレン-酢酸ビニル共重合体およびポリ塩化ビニリデンからなる群より選ばれる1種または2以上の組合せである請求項11記載の記録材料組成物。

【請求項14】 溶媒可溶性の熱可塑性樹脂(B)が、ポリアクリレート、ポリカーボネートおよびポリサルホンからなる群より選ばれる1種または2以上の組合せである請求項11記載の記録材料組成物。

【請求項15】 アリル系プレポリマー(A)と溶媒可溶性の熱可塑性樹脂(B)の割合(それぞれa重量%およびb重量%とする)が、 $0 < a \leq 80$ および $100 > b \geq 20$ の関係にある請求項1~14のうちいずれか1項記載の記録材料組成物。

【請求項16】 アリル系プレポリマー(A)と溶媒可溶性の熱可塑性樹脂(B)の割合(それぞれa重量%およびb重量%とする)が、 $2 \leq a \leq 80$ および $98 \geq b \geq 20$ の関係にある請求項1~14のうちいずれか1項記載の記録材料組成物。

【請求項17】 アリル系プレポリマー(A)と溶媒可溶性の熱可塑性樹脂(B)の割合(それぞれa重量%およびb重量%とする)が、 $2 \leq a \leq 50$ および $98 \geq b \geq 50$ の関係にある請求項1~14のうちいずれか1項記載の記録材料組成物。

【請求項18】 アリル系プレポリマー(A)と溶媒可溶性の熱可塑性樹脂(B)の割合(それぞれa重量%およびb重量%とする)が、 $2 \leq a \leq 30$ および $98 \geq b \geq 70$ の関係にある請求項1~14のうちいずれか1項記載の記録材料組成物。

【請求項19】 (メタ)アクリレート系化合物(C)の重合性不飽和基数が1~6であり、かつ、分子量が2000以下である請求項1~18のうちいずれか1項記載の記録材料組成物。

【請求項20】 (メタ)アクリレート系化合物(C)がジ(メタ)アクリレートである請求項1~19のうち

いずれか1項記載の記録材料組成物。

【請求項21】 請求項1～20のうちいずれか1項記載のホログラム記録材料組成物からなる記録層が基板上に形成されてなるホログラム記録媒体。

【請求項22】 請求項21記載のホログラム記録媒体を製造するに当たり、アリル系プレポリマー(A)、溶媒可溶性の熱可塑性樹脂(B)、(メタ)アクリレート系化合物(C)、および光重合開始剤(D)を溶剤に溶解もしくは懸濁させ、得られた溶液もしくは懸濁液を基板上に塗布し、その後、溶剤を揮散させ記録層を形成するホログラム記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なホログラム記録材料組成物、特にホログラム記録媒体を作製する際に製膜操作が容易なホログラム記録材料組成物に関し、さらにこれから得られたホログラム記録媒体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ホログラムはレーザーの可干渉性光の干渉パターンを感光材料などに記録したものであり、多機能を持つことから光学素子、立体画像ディスプレイ、干渉計測、画像・情報処理など多岐に亘って利用されている。

【0003】従来の代表的なホログラム記録材料組成物としては、重クロム酸ゼラチン感光材料や、漂白処理した銀塩感光材料が知られている(例えば「ディスプレイホログラフィーハンドブック」、第66-67頁、暁印書館(1985)、「光工学ハンドブック」、第351-353頁、朝倉書店(1986))。

【0004】しかし、重クロム酸ゼラチンは高い回折効率を持ち、また漂白処理した銀塩感光材料は高い感度を持つものの、これらはいずれもホログラム作製時の処理が複雑で、特に湿式現像処理が要求されるという欠点があった。

【0005】かかる欠点を克服する感光材料として、光重合性モノマーを含むホログラム記録材料組成物が提案されている。これは、干渉パターンの光量の多い部分で光重合性モノマーを光重合することによってその部分の屈折率変調を起こしてホログラムを記録するものである。例えば、光重合性モノマーとしてのシクロヘキシルメタクリレート、N-ビニルカルバゾールおよび光重合開始剤を主成分として含む光重合型記録材料、または、光重合性モノマーとしてのブチルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレートと、重合に関与しない不活性成分としての1-フェニルナフタレンおよび光開始剤を主成分とした光重合型記録材料が挙げられる(アプライド・オブティック(Impl. Opt.)、15巻、534頁(1976))。しかし、これらの材料は液状であるために、ホログラム記録中に2枚の表面材間で組成物の

流動が起こり、良好な記録の妨げとなっていた。また、ホログラム記録後においても、光量の少ない部分は未反応モノマーとして残り、改めて全面露光の処理を行うことで記録を安定化させる必要があった。

【0006】ところで、特開平3-36582号公報および特開平3-249685号公報には、重合反応性と得られたポリマーの屈折率とを異にするアリルモノマーとアクリルモノマーを主成分として含むホログラム記録材料組成物が記載されている。この組成物は、2枚の表面材の間に注入した後、加熱処理を行うことにより、組成物の流動性を抑え、上記諸問題を解決するというものである。

【0007】しかしながら、これらのホログラム記録材料組成物は、これを2枚の表面材の間に固定化するのに上述の如く加熱処理を必要とするものであり、そのため製膜操作が煩雑なものとなる難点があった。

【0008】溶媒可溶性の熱可塑性樹脂をバインダーポリマーとし、アクリルモノマー等の反応性モノマーを用いたホログラム記録材料組成物が知られている(特開平4-188141号公報等)。この組成物においては高分子量を有する熱可塑性樹脂を使用するゆえ、上記問題点が解消し得る。しかし、使用される熱可塑性樹脂は単なるバインダーであり、ホログラム形成という点では間接的な役目を果たすに過ぎない。

【0009】これに対して、溶媒可溶性の熱可塑性樹脂を単なるバインダーに留まらず、アクリルモノマーとの組み合わせで、ホログラム形成に必要な屈折率等の物理的特性を持たせたホログラム組成物が知られている(特開平4-174887号公報等)。しかし、この組成物より作製されたホログラムは高温雰囲気下でクラックが発生するなど耐熱性に問題点を有し、また、耐光性に代表される長期安定性に問題点を残していた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ホログラムの要求特性である良好な透明性、回折効率、分解能などの性能を従来品と同様に発揮しつつ、上述した従来品の問題点である製膜操作の煩雑さを解消し、更に、ホログラム形成後のホログラム材料の耐熱性、および、耐光性に代表される長期安定性に優れたホログラム記録材料を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく研究を重ねた結果、下記の新規なホログラム記録材料組成物を見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】すなわち、本発明によるホログラム記録材料組成物は、分子内にアリル基を少なくとも1つ有するアリル系プレポリマー(A)および溶媒可溶性の熱可塑性樹脂(B)からなるバインダーポリマー(以下、バインダーポリマー(A+B)と記す)と、分子内に重合性

【0015】さらに、アリル系プレポリマー（A）は、ジアリルフタレート系モノマーおよび／またはジアリルフタレート系ポリマーの存在下で、下記一般式で表されるように、金属原子、芳香環を有する基、および加水分解性基を有する金属アルコキシドを、例えばゾルゲル法により脱水縮合することにより得られる金属酸化物ポリマーである有機無機複合透明均質体であってもよい（WQ99/14274号参照）。

で表される物質である。

【0017】〔式中、Xは一般式 $R^1-O(R^1)$ は1価の有機基〕で表されるアルコキシル基、Mはケイ素、チタン、ジルコニウム、ゲルマニウムおよびアルミニウムからなる群から選択される金属原子、Arは芳香環を有する基、 R^2 は1価の有機基、mおよびnは1以上の数、pは0以上の数（但し $m+n+p$ は金属原子Mの価数）である。〕

【0018】4価の金属原子（Si、Ti、ZrまたはGe）を有する金属アルコキシドの具体例としては下記のもの挙げられる。

20 $[0019] (CH_3 O), MPh, (C_2 H_5 O),$
 $M(CH_2 Ph), (C_2 H_5 O), M(C_2 H_5 OP$
 $h), (C_2 H_5 NO), MPh, (C_2 H_5 O), M$
 $(C_2 H_5 Ph), (CH_3 NO)_2, MPh_2, (C_2$
 $H_5 O)_2, M(CH_3 MPh)_2, (C_2 H_5 O)_2 M$
 $(C_2 H_5 Ph)_2, (C_4 H_{10} NO)_2, M(C_2 H_5$
 $O_2 Ph)_2, (CH_3 O)_2, M(C_2 H_5 NPh)$
 $(C_2 H_5), (C_2 H_5 O)_2, M(C_2 H_5 O_2 P$
 $h)(C_2 H_5), (C_2 H_5 O)_2, M(C_2 H_5 P$
 $h)(C_2 H_5 O), (C_2 H_5 NO)_2, M(CH_2 P$
 $h)(CH_3 N), (C_2 H_5 O)_2, MPh(C$
 $H_3), (CH_3 NO)_2, MPh(C_2 H_5), (C_2$
 $H_5 O)_2, M(CH_2 Ph)(C_2 H_5 O), (C_2 H$
 $, O)_2, M(C_2 H_5 Ph)(C_2 H_5 O_2), (C_4$
 $H_{10} NO)_2, MPh(C_4 H_{10} N), (CH_3 O)_2, M$
 $(CH_2 OPh)(C_2 H_5), (C_2 H_5 O)_2, M$
 30 $(C_2 H_5 O_2 Ph)(C_4 H_9), (C_2 H_5 O)_2,$
 $MPh(C_2 H_5 N), (C_2 H_5 NO)_2, M(C_2 H$
 $, Ph)(C_2 H_5), (C_2 H_5 O)_2, MPh(C_2$
 $H_5 O_2), (CH_3 NO)_2, MPh(C_2 H_5),$
 $(C_2 H_5 O)_2, M(CH_3 NPh)(C_2 H$
 $, O_2), (C_2 H_5 O)_2, M(C_2 H_5 Ph)(C_2$
 $H_5), (C_4 H_{10} NO)_2, M(C_2 H_5 O_2 Ph)$
 $(CH_3).$

【0020】金属アルコキシドとしては、 $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 、 MPh 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 、 MPh 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$ 、 MPh 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$ 、 MPh 、 $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 、 MPh 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 、 MPh_2 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$ 、 MPh_2 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$ 、 MPh_2 などのフェニルアルコキシシランが好ましく、そのうちフェニルトリメトキシシランが最も好ましい。

【0021】アルミニウムアルコキシドの好ましい例としては下記のものが挙げられる。

50 [0022] (CH₃, O)₂AlPh, (C₂H₅, O)₂AlPh, (C₃H₇, O)₂AlPh, (C₄H₉, O)₂AlPh, (CH₃, O)AlPh₂, (C₂H₅, O)AlPh₂, (C₃H₇, O)AlPh₂, (C₄H₉, O)AlPh₂, (C₂H₅, O)₂AlPh₂, (C₃H₇, O)₂AlPh₂, (C₄H₉, O)₂AlPh₂, (C₂H₅, O)₂AlPh₃, (C₃H₇, O)₂AlPh₃, (C₄H₉, O)₂AlPh₃, (C₂H₅, O)₂AlPh₄, (C₃H₇, O)₂AlPh₄, (C₄H₉, O)₂AlPh₄, (C₂H₅, O)₂AlPh₅, (C₃H₇, O)₂AlPh₅, (C₄H₉, O)₂AlPh₅, (C₂H₅, O)₂AlPh₆, (C₃H₇, O)₂AlPh₆, (C₄H₉, O)₂AlPh₆, (C₂H₅, O)₂AlPh₇, (C₃H₇, O)₂AlPh₇, (C₄H₉, O)₂AlPh₇, (C₂H₅, O)₂AlPh₈, (C₃H₇, O)₂AlPh₈, (C₄H₉, O)₂AlPh₈, (C₂H₅, O)₂AlPh₉, (C₃H₇, O)₂AlPh₉, (C₄H₉, O)₂AlPh₉, (C₂H₅, O)₂AlPh₁₀, (C₃H₇, O)₂AlPh₁₀, (C₄H₉, O)₂AlPh₁₀, (C₂H₅, O)₂AlPh₁₁, (C₃H₇, O)₂AlPh₁₁, (C₄H₉, O)₂AlPh₁₁, (C₂H₅, O)₂AlPh₁₂, (C₃H₇, O)₂AlPh₁₂, (C₄H₉, O)₂AlPh₁₂, (C₂H₅, O)₂AlPh₁₃, (C₃H₇, O)₂AlPh₁₃, (C₄H₉, O)₂AlPh₁₃, (C₂H₅, O)₂AlPh₁₄, (C₃H₇, O)₂AlPh₁₄, (C₄H₉, O)₂AlPh₁₄, (C₂H₅, O)₂AlPh₁₅, (C₃H₇, O)₂AlPh₁₅, (C₄H₉, O)₂AlPh₁₅, (C₂H₅, O)₂AlPh₁₆, (C₃H₇, O)₂AlPh₁₆, (C₄H₉, O)₂AlPh₁₆, (C₂H₅, O)₂AlPh₁₇, (C₃H₇, O)₂AlPh₁₇, (C₄H₉, O)₂AlPh₁₇, (C₂H₅, O)₂AlPh₁₈, (C₃H₇, O)₂AlPh₁₈, (C₄H₉, O)₂AlPh₁₈, (C₂H₅, O)₂AlPh₁₉, (C₃H₇, O)₂AlPh₁₉, (C₄H₉, O)₂AlPh₁₉, (C₂H₅, O)₂AlPh₂₀, (C₃H₇, O)₂AlPh₂₀, (C₄H₉, O)₂AlPh₂₀, (C₂H₅, O)₂AlPh₂₁, (C₃H₇, O)₂AlPh₂₁, (C₄H₉, O)₂AlPh₂₁, (C₂H₅, O)₂AlPh₂₂, (C₃H₇, O)₂AlPh₂₂, (C₄H₉, O)₂AlPh₂₂, (C₂H₅, O)₂AlPh₂₃, (C₃H₇, O)₂AlPh₂₃, (C₄H₉, O)₂AlPh₂₃, (C₂H₅, O)₂AlPh₂₄, (C₃H₇, O)₂AlPh₂₄, (C₄H₉, O)₂AlPh₂₄, (C₂H₅, O)₂AlPh₂₅, (C₃H₇, O)₂AlPh₂₅, (C₄H₉, O)₂AlPh₂₅, (C₂H₅, O)₂AlPh₂₆, (C₃H₇, O)₂AlPh₂₆, (C₄H₉, O)₂AlPh₂₆, (C₂H₅, O)₂AlPh₂₇, (C₃H₇, O)₂AlPh₂₇, (C₄H₉, O)₂AlPh₂₇, (C₂H₅, O)₂AlPh₂₈, (C₃H₇, O)₂AlPh₂₈, (C₄H₉, O)₂AlPh₂₈, (C₂H₅, O)₂AlPh₂₉, (C₃H₇, O)₂AlPh₂₉, (C₄H₉, O)₂AlPh₂₉, (C₂H₅, O)₂AlPh₃₀, (C₃H₇, O)₂AlPh₃₀, (C₄H₉, O)₂AlPh₃₀, (C₂H₅, O)₂AlPh₃₁, (C₃H₇, O)₂AlPh₃₁, (C₄H₉, O)₂AlPh₃₁, (C₂H₅, O)₂AlPh₃₂, (C₃H₇, O)₂AlPh₃₂, (C₄H₉, O)₂AlPh₃₂, (C₂H₅, O)₂AlPh₃₃, (C₃H₇, O)₂AlPh₃₃, (C₄H₉, O)₂AlPh₃₃, (C₂H₅, O)₂AlPh₃₄, (C₃H₇, O)₂AlPh₃₄, (C₄H₉, O)₂AlPh₃₄, (C₂H₅, O)₂AlPh₃₅, (C₃H₇, O)₂AlPh₃₅, (C₄H₉, O)₂AlPh₃₅, (C₂H₅, O)₂AlPh₃₆, (C₃H₇, O)₂AlPh₃₆, (C₄H₉, O)₂AlPh₃₆, (C₂H₅, O)₂AlPh₃₇, (C₃H₇, O)₂AlPh₃₇, (C₄H₉, O)₂AlPh₃₇, (C₂H₅, O)₂AlPh₃₈, (C₃H₇, O)₂AlPh₃₈, (C₄H₉, O)₂AlPh₃₈, (C₂H₅, O)₂AlPh₃₉, (C₃H₇, O)₂AlPh₃₉, (C₄H₉, O)₂AlPh₃₉, (C₂H₅, O)₂AlPh_{40</}

H, O) AlPh₂。

【0023】アリル系プレポリマー(A)は、また、主鎖にチオエーテル基および/またはハロゲン原子が結合したものであってもよい。チオエーテル基および/またはハロゲン原子の導入はアリル系モノマーの重合系にチオール化合物および/またはハロゲンを添加する方法や、アリル系プレポリマー(A)にチオール化合物および/またはハロゲンを付加反応させる方法などによって行われる。チオエーテル基の導入に用いられるチオール化合物としては、チオフェノール、2-クロロチオフェノール、4-クロロチオフェノール、4-tert-ブチルチオフェノール、4-メルカプトフェノールなどのチオフェノール類；4,4'-チオジベンゼンチオールなどのジチオール類；n-ブチルメルカプタン、n-ラウリルメルカプタンなどの脂肪族系チオール類が例示される。また、ハロゲン原子の導入に用いられるハロゲンとしては臭素、塩素が例示される。

【0024】上記アリル系モノマー単独重合体もしくは共重合体、上記有機無機複合透明均質体、およびチオエーテル基(ハロゲン)含有アリル系プレポリマーの例示物は、それぞれ単独で用いても2種類以上の組み合わせで用いてもよい。また、上記アリル系モノマー単独重合体もしくは共重合体に上記有機無機複合透明均質体および/またはチオエーテル基(ハロゲン)含有アリル系プレポリマーを組み合わせで用いてもよい。

【0025】ジアリルフタレート系プレポリマーは、軟化温度が50~110℃、ウイス(Wijs)法測定によるヨウ素価が50~95、メチルエチルケトン50重量%溶液粘度(30℃)が50~300センチポイズおよびGPC(ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ)法で測定したポリスチレン換算平均分子量が10000~100000、好ましくは30000~60000である後重合可能なプレポリマーであることが特に好ましい。

【0026】本発明で用いられる溶媒可溶性の熱可塑性樹脂(B)としては、屈折率1.300~1.800のものが好ましい。具体的には、ジフェノール化合物とジカルボン酸化合物の縮合重合体、分子内に炭酸エステル基を有する樹脂、分子内に-SO₂-基を有する樹脂、ポリ塩化ビニリデン、およびエチレン性不飽和二重結合を有するモノマーの少なくとも1種類を重合してなる単独重合体または共重合体が好ましい。これらの重合体は、それぞれ単独で用いても2種類以上の組み合わせで用いてもよい。

【0027】ジフェノール化合物とジカルボン酸化合物の縮合重合体の例としてはポリアリレートが挙げられ、分子内に炭酸エステル基を有する樹脂の例としてはポリカーボネートが挙げられ、分子内に-SO₂-基を有する樹脂の例としては、ポリサルホン、ポリエーテルサルホンが挙げられ、エチレン性不飽和二重結合を有するモノ

マーの単独重合体または共重合体の例としては、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリメチルペンテン、環状オレフィンの重合体、環状オレフィンとエチレンの共重合体などが挙げられる。

【0028】良好な回折効率を得るためには、ポリアリレート、ポリカーボネートおよびポリサルホンが好ましく用いられる。

【0029】アリル系プレポリマー(A)と溶媒可溶性の熱可塑性樹脂(B)の割合(それぞれa重量%およびb重量%とする)は、好ましくは0<a≤80および100>b≥20、より好ましくは2≤a≤80および98≥b≥20、さらに好ましくは2≤a≤50および98≥b≥50、最も好ましくは2≤a≤30および98≥b≥70の関係にある。すなわち、アリル系プレポリマー(A)と溶媒可溶性の熱可塑性樹脂(B)の重量比は、好ましくは0:100~80:20(但しアリル系プレポリマー(A)が0であることはない)、より好ましくは2:98~80:20、さらに好ましくは2:98~50:50、最も好ましくは2:98~30:70の範囲である。アリル系プレポリマー(A)の割合が2重量%以下であると、得られたホログラム記録媒体の耐熱性や耐光性が充分改良できない。

【0030】本発明で用いられる(メタ)アクリレート系化合物(C)は、(メタ)アクリル基のような重合性不飽和基を分子内に少なくとも1つ有するものであって、(メタ)アクリル酸を1価または多価アルコールとエステル化することにより得られる化合物、もしくはその2量体、3量体などのオリゴマーである。(メタ)アクリレート系化合物(C)はフルオレン(メタ)アクリレートであってもよい。一般に(メタ)アクリレート系化合物(C)の重合体の屈折率はバインダーポリマー(A+B)のそれぞれより小さい。ただし、フルオレン(メタ)アクリレートの重合体は、バインダーポリマー(A+B)の屈折率より大きい値の屈折率を有する。

(メタ)アクリレート系化合物(C)は分子内に重合性不飽和基を少なくとも1つ、好ましくは1つ~6つ有する。(メタ)アクリレート系化合物(C)の分子量は好ましくは2000以下、より好ましくは1500以下である。(メタ)アクリレート系化合物(C)は、作製したホログラムの屈折率変調の大きさ、用途などに応じて選択される。

【0031】以下、(メタ)アクリレート系化合物(C)を例示する。モノ(メタ)アクリレートとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、n-ラウリルメタクリレート、n-ステアリルメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシアリルポリマーメタクリレート、

10

20

30

40

50

シクロヘキシルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、イソステアリルメタクリレート、n-ブトキシエチルメタクリレート、イソアミルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、エトキシエチレングリコールアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールジアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-アクリロイロキシエチルコハク酸、2-アクリロイロキシエチルフタル酸、イソオクチルアクリレート、イソミリスチルアクリレート、イソステアリルアクリレートなどが挙げられる。また、ジ(メタ)アクリレートとしては、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ノナエチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、1,9-ノナンジオールジメタクリレート、グリセリンジメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、1,10-デカンジオールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、グリセリンジアクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,10-デカンジオールジアクリレートなどが挙げられる。トリ(メタ)アクリレートとしては、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレートなどが挙げられる。テトラ(メタ)アクリレートとしては、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールテト

ラアクリレート、ジトリメチロールプロパントラメタクリレート、ジトリメチロールプロパントラアクリレート、テトラメチロールメタントラアクリレートなどが挙げられる。ヘキサ(メタ)アクリレートとしては、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどが挙げられる。

【0032】上記オリゴマーとしては、(メタ)アクリル酸を1価または多価アルコールとエステル化することにより得られる化合物の2量体または3量体が特に好ましい。

【0033】フルオレン(メタ)アクリレートとしては、9,9-ビス(4-(2-(メタ)アクリロイルオキシメトキシ)フェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ)フェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-(メタ)アクリロイルオキシプロポキシ)フェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(メタ)アクリロイロキシフェニル)フルオレンなどが挙げられる。

【0034】これら例示化合物はいずれも単独で用いても2以上の組合わせで用いてもよい。

【0035】(メタ)アクリレート系化合物(C)としては、ジ(メタ)アクリレート系が好ましく、エチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ノナエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート(n=14)、9,9-ビス(4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル)フルオレンが特に好ましい。

【0036】本発明によるホログラム記録材料組成物において、アリル系プレポリマー(A)、溶媒可溶性の熱可塑性樹脂(B)および(メタ)アクリレート系化合物(C)は、バインダーポリマーとしてのアリル系プレポリマー(A)および溶媒可溶性の熱可塑性樹脂(B)の各屈折率の加重平均と、(メタ)アクリレート系化合物(C)の重合体単独の屈折率との差が0.005以上、好ましくは、0.01以上になるように選択される。この差が0.005未満であると、ホログラムの形成は実質的に不可能である。この差は最大でも1.0程度である。

【0037】また、本発明によるホログラム記録材料組成物は、ほぼ固体に近く取り扱い性に優れたものである。特に、バインダーポリマー(A+B)の重量和と、(メタ)アクリレート系化合物(C)の重量との比が、(A+B):(C)=5:95~95:5である組成物は一層固体に近く取り扱い容易なものである。該重量比(A+B):(C)は、好ましくは10:90~90:10、より好ましくは30:70~90:10、さらに好ましくは40:60~80:20である。

【0038】本発明組成物における光重合開始剤(D)としては、He-Ne(波長633nm)、Ar(波長

515, 488 nm)、He-Cd (波長442 nm)等のレーザー光を吸収してラジカルを発生するものが好適に用いられる。このような光重合開始剤としては、例えば、カルボニル化合物単独、カルボニル化合物と光増感色素の組み合わせ等が好ましく使用される。また、アミン化合物と光増感色素の組み合わせ、ボレート化合物と光増感色素の組み合わせも光重合開始剤として有効である。

【0039】上記カルボニル化合物としては、例えばベンジル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾフェノン、ジエトキシアセトフェノン等が例示できる。

【0040】光増感色素としては、ミヒラクトン、アクリジンイエロー、メロシアニン、メチレンブルー、カンファーキノン、エオシン、脱カルボキシル化ローズベンガル等が好適に使用される。光増感色素は、可視領域の光に吸収を示すものであればよく、上記以外に、例えば、シアニン誘導体、メロシアニン誘導体、フタロシアニン誘導体、キサンテン誘導体、チオキサンテン誘導体、アクリジン誘導体、ボルフィリン誘導体、クマリン誘導体、キノロン誘導体、スチルベン誘導体、オキサジン誘導体、チアジン系色素等も使用可能であり、更には「色素ハンドブック」(大河原信他編、講談社、1986年)、「機能性色素の化学」(大河原信他編、シーエムシー、1983年)、「特殊機能材料」(池森忠三郎他編、シーエムシー、1986年)に記載される光増感色素も用いることができる。これらは単独で用いても2以上の組み合わせで用いてもよい。

【0041】上記アミン化合物としては、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2-ジメチルアミノ安息香酸等が例示できる。

【0042】上記ボレート化合物としては、トリフェニル-n-ブチルボレート等が例示できる。

【0043】カルボニル化合物-光増感色素の組み合わせの具体例としては、ベンジルーミヒラクトン、ベンジルーアクリジンイエロー等が挙げられる。また、アミン化合物と組み合わせる光増感色素としては、脱カルボキシル化ローズベンガルが好ましい。ボレート化合物と組み合わせる光増感色素としては、シアニン類、イソシアニン類、ブソイドシアニン類等のシアニン系色素が好ましい。

【0044】本発明組成物における光重合開始剤(D)の添加量は、カルボニル化合物を使用する場合は、バインダーポリマー(A+B)と、(メタ)アクリレート系化合物(C)との合計(A+B+C)100重量部に対して、通常0.1~15重量%、好ましくは0.3~3重量%程度である。また、カルボニル化合物、アミン化合物またはボレート化合物に光増感色素を組み合わせる場合は、上記化合物と光増感色素の合計が、上記合計(A+B+C)100重量部に対してそれぞれ通常0.1~15重量%、好ましくは0.3~3重量%程度使用

される。

【0045】本発明によるホログラム記録材料組成物は、必要に応じて、粘度調整剤、相溶性調節剤、熱重合禁止剤、連鎖移動剤などの添加剤や、溶剤などを含むことができる。

【0046】粘度調整剤および相溶性調節剤としては、ジアリルフタレート系モノマー、スチレン、2,2-ビス(4-メタクリロイルオキシフェニル)プロパン、3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ジビニルベンゼン、ビフェニルカルボン酸ビニルなどの重合性モノマーや、ジメチルフタレート、ジエチルフタレートに代表されるフタル酸エステル類；ジメチルアジベート、ジブチルアジベート、ジメチルセバケート、ジエチルサクシネートに代表される脂肪族二塩基酸エステル類；トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェートに代表される正リン酸エステル類；グリセリルトリアセテート、2-エチルヘキシルアセテートに代表される酢酸エステル類；トリフェニルホスファイト、ジブチルハイドロジェンホスファイトに代表される亜リン酸エステル類などの不活性化化合物が例示される。また、重量平均分子量が10000以下であるポリエチレングリコールもしくはシリコンオイルを用いることもできる。

【0047】また無機微粒子、例えばシリカゲルの微粒子(ダイソー社製「ダイソーゲルSPシリーズ」など)や、または有機微粒子、例えば特開平10-72510、特開平10-310684各公報に記載の方法で作製され得るジアリルフタレート系ポリマー、若しくは「新材料シリーズ「超微粒子ポリマーの最先端技術」」(シーエムシー、室井宗一監修、1991年)に記載のある花王社製「PB、200シリーズ」、鐘紡社製「ベルパールシリーズ」、積水化成製品社製「テクポリマーシリーズ」、積水ファインケミカル社製「ミクロパールシリーズ」、綜研化学社製「MRシリーズ」「MPシリーズ」なども粘度調整剤として使用できる。これら微粒子の粒径はホログラムの膜厚よりも小さければよく、通常は0.1~20μmの範囲が好ましい。

【0048】粘度調整剤および相溶性調節剤の添加量は、上記合計(A+B+C)100重量部に対して好ましくは0.5~30重量部程度である。

【0049】熱重合禁止剤の例としては、生成したラジカルを消去する働きのある、例えば、ハイドロキノンが、また、連鎖移動剤の例としては、α-メチルスチレンダイマーなどが挙げられる。

【0050】溶剤は、粘度調整、相溶性調節の外、製膜性などを向上させるために有効であり、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、塩化メチレン、テトラヒドロフラン、キシレン、トルエンなどがよく用いられる。溶剤の使用量は、上記合計(A+B+C)100重量部に対して0.5~1000重量部程度である。

【0051】ホログラム記録材料組成物を調製するには、例えばアリル系プレポリマー(A)、溶媒可溶性の熱可塑性樹脂(B)、(メタ)アクリレート系化合物(C)および光重合開始剤(D)と、必要に応じて上記任意添加成分、例えば添加剤、溶媒などをガラスビーカーなどの耐有機溶剤性容器に入れて、全体を攪拌する。この場合、固体成分の溶解を促進するために、組成物の変性が生じない範囲で、これを例えば40～90℃程度に加熱してもよい。

【0052】本発明によるホログラム記録材料組成物を10 用いてホログラム記録媒体を作製するには、同記録材料組成物を基板の片面に塗布し、生じた塗膜すなわち記録層と基板とからなる2層構造の記録媒体を得る。また、必要に応じて、基板上の記録層の上にフィルム状、シート状ないしは板状の保護材を被せて3層構造体を得る。組成物の調製工程で溶媒を用いることが好ましい。この場合、アリル系プレポリマー(A)、溶媒可溶性の熱可塑性樹脂(B)、(メタ)アクリレート系化合物

(C)、および光重合開始剤(D)を溶剤に溶解もしくは懸濁させ、得られた溶液もしくは懸濁液を基板上に塗布し、その後、溶剤を揮散させ記録層を形成する。記録層に保護材を被せる場合は、保護材被覆の前に溶媒を風乾や減圧蒸発などによって除去しておくのがよい。基板は光学的に透明な材料、例えばガラス板やポリエチレンテレフタレート(以下PETと略記する)板、ポリカーボネート板、ポリメチルメタクリレート板のようなプラスチック板などからなる。基板の厚みは好ましくは0.5～10mmである。保護材も基板と同じく光学的に透明な材料からなる。基板は平面である必要はなく屈曲や湾曲あるいは表面に凹凸構造のあるものでもよい。保護材の厚みは好ましくは0.01～10mmである。塗布方法はグラビア塗布、ロールコーティング塗布、バーコート塗布などである。塗布量は、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2$ である。溶媒除去後の記録層の厚みは、好ましくは1～100μmである。

【0053】ホログラム記録媒体にホログラムを記録するには、通常の記録方法が採用できる。すなわち、レーザー光を2つに分光し一方の分光を被写体となる物体に照射し、その物体からの反射してきた物体光と、他方の分光のレーザー光である参照光との干渉でできた干渉縞を捉えることのできる位置に記録媒体を設置する。この状態で、通常、数秒から数分間レーザー光照射を行うと、ホログラムとなる干渉縞が記録媒体上に記録される。用いるレーザー光の光量は、光強度と照射時間との積で表して、好ましくは10～10,000mJ/cm²程度である。光量がこの範囲よりも少ないと記録が困難であり、またこの範囲を超えるとホログラムの回折効率が低下する傾向にあるので、いずれの場合も好ましくない。

【0054】ホログラム形成後においては、現像、定着

などの後処理は必須ではないが、形成された像の安定化を図るために全面光照射や加熱処理を行って、残存している未反応モノマーを後重合させてもよい。

【0055】また、本発明による記録材料組成物を用いて得られた記録媒体にホログラムを複写することでもできる。例えば、上記3層構造の記録媒体の保護材表面に、記録済のホログラム板を原画として密接状に重ね合わせ、原画ホログラム板にその上方から高圧水銀ランプで光線を照射する。これによって、未記録の記録媒体の記録層に回折せずに入る参照光と原画の回折光(すなわち物体光)との間で光が干渉して上記記録媒体上にホログラムが複写され、原画に忠実なホログラムが得られる。このように複写方式で良好なホログラムが得られれば、レーザーの干渉でホログラムが作製できることの確証となる。

【0056】本発明による記録材料組成物を用いて得られた記録媒体にホログラムを作製した後も、アリル系プレポリマー(A)は記録媒体中にそのまま残存する。そこでこれを機能的に利用することが考えられる。例えば、本発明による記録材料組成物に過酸化物を予め混合しておき、ホログラムを作成した後、これを加熱することによりアリル系プレポリマー(A)を架橋せしめ、ホログラムをより強固なものにすることは、耐溶剤性を高める上で、有効な手段である。また、基板を不飽和ポリエステル樹脂で構成し、同プレポリマー(A)の残存アリル基を基板樹脂の不飽和基と化学的に結合させることによって、本発明による記録材料組成物を基板に強固に固着させることができる。このように、アリル系プレポリマー(A)の残存アリル基の機能を利用することによって、ホログラムの材料特性に多様なバリエーションを与えることができ、様々な用途に対応できる物性を有するホログラムが得られる。

【0057】

【作用】本発明の記録材料組成物は、露光前はアリル系プレポリマー(A)、溶媒可溶性の熱可塑性樹脂(B)、および(メタ)アクリレート系化合物(C)が完全に相溶しているが、レーザー光照射とともに(メタ)アクリレート系化合物(C)が光重合して高分子化し、ついにはホログラム記録層となる。

【0058】すなわち、本発明による記録材料組成物を基板上に塗布してなる2層構造体、あるいはこの記録層の上に保護材を被せてなる3層構造体に干渉パターンを露光すると、まず、光量の多い部分で光重合反応性に富む(メタ)アクリレート系化合物(C)が光重合を開始し、その部分の体積収縮を来す。これによって生じた凹みへ光量の少ない部分から未重合物が流れ込むと共に、バインダーポリマー(A+B)と(メタ)アクリレート系化合物(C)の相分離によって、バインダーポリマー(A+B)は光量の少ない部分へ拡散し、(メタ)アクリレート系化合物(C)は光量の多い部分へと拡散

移動し、その光重合がさらに進む。一方、光量の少ない部分では、光量の多い部分より少し遅れて光重合が進行する。これらの結果、光量の多い部分には屈折率の低い、(メタ)アクリレート系化合物(C)の重合物が集積し、逆に光量の少ない部分には屈折率の高いバインダーポリマー(A+B)を含む重合物が集積する。ただし、(メタ)アクリレート系化合物(C)として、フルオレン(メタ)アクリレートを用いる場合は、光量の多い部分には屈折率の高いフルオレン(メタ)アクリレート重合物が集積し、逆に光量の少ない部分には屈折率の低いバインダーポリマー(A+B)を含む重合物が集積する。

【0059】こうして、光量に応じた組成分布、すなわちバインダーポリマー(A+B)が多い部分と(メタ)アクリレート系化合物(C)が多い部分との屈折率の差に基づいた干渉パターンがホログラムとして形成される。

【0060】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を幾つか挙げ、本発明を具体的に説明する。ただし、これら実施例は本発明を限定するものではない。

【0061】実施例1

1) アリル系プレポリマーとしてジアリルオルソフタレートプレポリマー(ダイソー社製、「ダイソーダップ、タイプA」)3.9g、溶媒可溶性の熱可塑性樹脂としてポリアリレート(ユニチカ社製、「U-100」)0.1g、(メタ)アクリレート系化合物としてエチレングリコールジメタクリレート(新中村化学工業社製、「NKエステル1G」)6g、重合開始剤としてベンジル0.5g、光増感色素としてミヒラケトン0.2gおよび溶媒として塩化メチレン22gを常温で混合して、これら成分からなる記録材料組成物を調製した。

【0062】2) この組成物を76×26×1.2mmのガラス製基板の片面に厚みが10μmになるように塗布し、減圧下で塗布層から溶媒を除去し、基板と記録層からなる2層構造の記録媒体を作製した。

【0063】この記録媒体の記録層においては、ポリマーおよびモノマーの相分離や析出は全くなく、また、この記録層はほぼ固体に近いために、手で触っても手に付着することがなく、もちろん垂れることもなかった。このため、上記記録層は取り扱い性に優れ、基板からのずれがなく、持ち運びも簡単であった。さらに、この記録層は一定の厚みを保持した。

【0064】3) 次に、上記記録層に76×26mm、厚さ10μmのPETフィルム製保護材を被せて3層構造のホログラム記録用感光板を作製した。

【0065】4) この未記録感光板の保護材表面に、既に70本/mmの線を記録してある別のホログラム板(回折効率:約60%、分解能:約2000本/mm)

を原画として密接状に重ね合わせ、原画ホログラム板にその上方約10cmの距離から100Wの高圧水銀ランプ(365nm, 410nm, 430nm付近にそれぞれピーク波長を有する)で光線を2分照射し、上記未記録感光板にホログラムを複写した。330nmから490nmまで測定可能な照度計を用いて照度を測定したところ、光源からの照射距離が10cmでは3.0mW/cm²以下のエネルギーであった。したがって、10分間記録をし続けてもエネルギーは1800mJ/cm²程度にしかならなかった。

【0066】こうして得られた複写品は、着色が無く、現像や定着の操作なしでも回折効率約31%の明るいものであった。

【0067】また、この複写ホログラムは、保護材を剥がしても3ヶ月以上という長期間、安定な像を保った。この記録は、記録層の凹凸ではなく屈折率変調のみによって行われており、可視部にほとんど吸収のない透明なホログラムであった。

【0068】こうして、上記複写法によって良好なホログラムが得られたことで、レーザー干渉でホログラムが作製できることが実証された。

【0069】実施例2～22

1) アリル系プレポリマー、溶媒可溶性の熱可塑性樹脂、(メタ)アクリレート系化合物および/または溶媒の種類および/または量を表1および表2に示すように変えた点を除いて、実施例1の1)と同様の操作を行うことにより記録材料組成物を調製した。

【0070】2)～4) 実施例1の2)～4)と同様の操作を行うことにより、ホログラム記録用感光板を作製しこれにホログラムを複写した。

【0071】実施例23

1) アリル系プレポリマーおよび溶媒可溶性の熱可塑性樹脂の量を表2に示すように変え、更に過酸化物としてベンゾイルパーオキサイド0.02gを添加した点を除いて、実施例1の1)と同様の操作を行うことにより記録材料組成物を調製した。

【0072】2)～4) 実施例1の2)～4)と同様の操作を行うことにより、ホログラム記録用感光板を作製しこれにホログラムを複写した。得られた複写品を130℃で30分間加熱し、アリル系プレポリマーを架橋させた。

【0073】比較例1～8

1) アリル系プレポリマーを用いず、溶媒可溶性の熱可塑性樹脂、(メタ)アクリレート系化合物および/または溶媒の種類および/または量を表2に示すように変えた点を除いて、実施例1の1)と同様の操作を行うことにより記録材料組成物を調製した。

【0074】2)～4) 実施例1の2)～4)と同様の操作を行うことにより、ホログラム記録用感光板を作製しこれにホログラムを複写した。

【0075】

* * 【表1】

(g)

	実 施 例															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
アリル系プレポリマー DAP-A ¹⁾	3.9	3.5	3	2	1	0.5	0.1	1	0.75	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
熱可塑性樹脂																
ポリアリレート ²⁾	0.1	0.5	1	2	3	3.5	3.9	7	5.25							
ポリカーボネート ³⁾										3.5						
ポリサルホン ⁴⁾										3.5						
ポリステレン ⁵⁾											3.5					
ポリメチルメタクリレート ⁶⁾												3.5				
ポリ酢酸ビニル ⁷⁾													3.5			
ポリ酢酸ビニル ⁸⁾														3.5		
ポリ塩化ビニリデン ⁹⁾															3.5	
メタアクリレート 1G ¹⁰⁾	6	6	6	6	6	6	6	2	4	6	6	6	6	6	6	6
9G ¹¹⁾																
A-400 ¹²⁾																
HD ¹³⁾																
A-HD ¹⁴⁾																
ADP-6 ¹⁵⁾																
BPEFA ¹⁶⁾																
ベンジル	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ミヒラーケトン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ベンゾイルパーオキシド																
溶 媒																
塩化メチレン	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22
テトラヒドロフラン																22

【0076】

* * 【表2】

(g)

	実 施 例								比 較 例							
	17	18	19	20	21	22	23	1	2	3	4	5	6	7	8	
アリル系プレポリマー																
DAP-A ¹⁾	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5									
熱可塑性樹脂																
ポリアリレート ²⁾	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	4								
ポリカーボネート ³⁾									4							
ポリサルホン ⁴⁾										4						
ポリステレン ⁵⁾											4					
ポリメチルメタクリレート ⁶⁾												4				
ポリ酢酸ビニル ⁷⁾													4			
ポリ酢酸ビニル ⁸⁾														4		
ポリ塩化ビニリデン ⁹⁾															4	
メタアクリレート																
1G ¹⁰⁾							6	6	6	6	6	6	6	6	6	
9G ¹¹⁾	6															
A-400 ¹²⁾		6														
HD ¹³⁾			6													
A-HD ¹⁴⁾				6												
ADP-6 ¹⁵⁾					6											
BPEFA ¹⁶⁾						6										
ベンジル	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
ミヒラーケトン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
ベンゾイルパーオキシド							0.02									
溶 媒																
塩化メチレン	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22		
テトラヒドロフラン															22	

【0077】表1および表2中、

1) ダイソー社製、「ダイソーダップ」、タイプA

2) ユニチカ社製、「Uポリマー」、U-100

3) 出光石油化学社製、「タフロン」、A-2200

4) アモコ社製、ポリサルホン、P-1700

5) 出光石油化学社製、「出光スチロール」、NF2

0

6) 三菱レイヨン社製、「アクリベット」、MD

- 7) 日本合成化学工業社製、「ソアレックス」、CH
(VA=60wt%)
8) 三井デュボンポリケミカル社製、「エバフレックス」、P-3307 (VA=33wt%)
9) 呉羽化学社製 ポリ塩化ビニリデン
10) 新中村化学社製、「NKエステル1G」、エチ
レングリコールジメタクリレート
11) 新中村化学社製、「NKエステル9G」、ノナ
エチレングリコールジメタクリレート
12) 新中村化学社製、「NKエステルA-40
0」、ノナエチレングリコールジアクリレート
13) 新中村化学社製、「NKエステルHD」、1,
6-ヘキサジオールジメタグリレート

- * 14) 新中村化学社製、「NKエステルA-HD」、
1, 6-ヘキサジオールジアクリレート
15) 新中村化学社製、「NKエステルADP-
6」、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート
16) 大阪ガス社製、「BPEFA」、(9, 9-ビ
ス(4-(2-アクロイルエトキシ)フェニル)フル
オレン)

【0078】性能評価試験

実施例および比較例で得られた複写ホログラムの保護材
を剥がして、耐熱性試験および耐光性試験に供した。試
験結果を表3および表4に示す。

【0079】

【表3】

	実 施 例															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
回折効率 (作製直後)	31	35	36	40	42	43	44	42	43	40	42	42	40	39	37	37
耐熱性 ¹⁾	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐光性 ²⁾	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0080】

※ ※【表4】

	実 施 例							比 較 例							
	17	18	19	20	21	22	23	1	2	3	4	5	6	7	8
回折効率 (作製直後)	41	39	40	42	38	39	42	50	47	49	49	47	46	45	45
耐熱性 ¹⁾	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×
耐光性 ²⁾	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	—	—	×

【0081】表3および表4中、

- 1) 耐熱性 (エアークーリング中200℃, 24hr)

○ : 変化無し
× : クラックの発生

- 2) 特殊合板の日本農業規格 退色試験 (3週)

○ : 変化無し
× : 著しい黄変
— : 透明性の消失

【0082】表3および表4から明らかなように、実施
例の複写ホログラムはいずれの項目においても良好な結
果を示した。

【0083】

【発明の効果】本発明によるホログラム記録材料組成物
は、ほぼ固体に近いために、従来品のような流動性組成
物の固化のための加熱処理を必要としないので、ホログ
ラム記録媒体の作製における製膜操作を簡便化すること
ができ、作業性がよい。また、アリル系プレポリマー
(A) の添加により、高温時のクラックの発生が抑制さ
れ、耐光性等の長期安定性が良好である。さらに、過酸
化物を添加した系では、耐溶剤性が向上することが確認
された。

【0084】また、本発明のホログラム記録材料組成物
から得られた記録層は、上記のようにほぼ固体に近いた
めに、手で触っても手に付着することがなく手を汚染し
ないなど、取扱性に優れたものである。加えて、該記録
層を具備した記録媒体は、これを傾けても記録層が垂れ
ることがなく基板からのずれもないため、持ち運びが簡
単なものである。

【0085】しかも、ホログラム記録後の記録媒体は、
透明性が高く、アリル系プレポリマー (A)、溶媒可溶
性の熱可塑性樹脂 (B) および (メタ) アクリレート系
化合物 (C) の重合体とが共に十分な高分子量体として
存在しているため安定性に優れ、両者が再拡散して記録
が不鮮明になる欠点がない。したがって、記録像の安定
化のための現像や定着の操作は必須ではなく、リアルタ
イムにホログラムを作製できる。

【0086】このように、本発明によれば、ホログラム
の要求特性である高い回折効率、良好な透明性、分解能
などの性能を従来品と同様に発揮しつつ、アリル系プレ
ポリマーを使用することにより、耐熱性、長期安定性が
向上したホログラム記録材料組成物を提供することがで
きる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ 識別記号
 G 0 3 F 7/032 5 0 2
 7/038 5 0 1

 F I テーマコード (参考)
 G 0 3 F 7/032 5 0 2
 7/038 5 0 1

(71)出願人 000108993
 ダイソー株式会社
 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 10 番 8 号
 (74)上記 3 名の代理人 100060874
 弁理士 岸本 瑛之助 (外 4 名)
 (72)発明者 市橋 太一
 大阪府池田市緑丘 1 丁目 8 番 31 号 工業技
 術院大阪工業技術研究所内
 (72)発明者 谷川 英夫
 大阪府池田市緑丘 1 丁目 8 番 31 号 工業技
 術院大阪工業技術研究所内
 (72)発明者 松尾 孝
 兵庫県尼崎市大高洲町 9 番地 ダイソー株
 式会社内
 (72)発明者 坂下 尚彦
 兵庫県尼崎市大高洲町 9 番地 ダイソー株
 式会社内

(72)発明者 橋本 明
 東京都港区虎ノ門 2 丁目 8 番 1 号 ダイソ
 ー株式会社内
 F ターム (参考) 2H025 AA02 AA10 AA11 AB14 AB20
 AC08 AD01 BC19 BC31 BJ00
 CA00 CB14 CB16 CB20 CB21
 CB41 CB51 CB52
 2K008 AA11 DD13 GG01
 4J011 AA05 PA64 PA65 PA66 PA68
 PA69 PA88 PA89 PA98 PB40
 PC02 PC08 QA03 QA13 QA23
 QA24 QA34 QA35 QB01 QC03
 RA01 RA03 RA07 RA10 SA16
 SA19 SA22 SA34 SA38 SA42
 SA88 UA02 VA01 WA10
 4J027 AA07 AC03 AC06 AJ01 BA02
 BA07 BA08 BA09 BA10 BA11
 BA12 BA13 BA19 BA20 BA21
 BA26 BA27 BA28 CA02 CA03
 CA04 CA05 CA06 CA10 CB10
 CC07 CD00

第6部門(1)

出願人の名義変更

(平成13年6月12日(2001.6.12)発行)

特許 公開番号	分類	識別 記号	出願番号	旧出願人及び代理人	新出願人及び代理人
2001- 21662	G01V 3/04		平11-192621	000001144 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目 3番1号	301000011 経済産業省産業技術総合研究 所長 東京都千代田区霞が関1丁目 3番1号
2001- 27598	G01N 15/00		平11-199435	000001144 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目 3番1号	301000011 経済産業省産業技術総合研究 所長 東京都千代田区霞が関1丁目 3番1号
2001- 33563	G01V 3/02		平11-204325	000001144 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目 3番1号	301000011 経済産業省産業技術総合研究 所長 東京都千代田区霞が関1丁目 3番1号
2001- 56331	G01N 33/15		平11-231417	000001144 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目 3番1号 000113470 ポーラ化成工業株式会社 静岡県静岡市弥生町6番48号 597134935 今村 亨 茨城県つくば市東1丁目1番 3 工業技術院生命工学工業 技術研究所内 代理人 100089244 遠山 勉 (外2名)	301000011 経済産業省産業技術総合研究 所長 東京都千代田区霞が関1丁目 3番1号 000113470 ポーラ化成工業株式会社 静岡県静岡市弥生町6番48号 597134935 今村 亨 茨城県つくば市東1丁目1番 3 工業技術院生命工学工業 技術研究所内 代理人 100089244 遠山 勉 (外2名)
上記は出願公開前に承継されたものである。					

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.